Ueber Aluminate der Alkalien und des Bariums

und

Ueber die Konstitution des Glucoseanilids

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Walther Kleeberg

aus Altenrode am Harz

Halle/Saale

1938

Carl Nieft, Buchdruckerei und Verlag, Bleicherode am Harz.

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. R. Scholder

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. Ziegler

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1937

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Frau!

Dem Andenken meiner lieben Eltern

und den auf dem Felde der Ehre gebliebenen Brüdern

Georg, Herman, Werner und Friedrich Kleeberg

†

Inhaltsübersicht.

Seite

Einführung 5
Kristallisierte Alkali-Aluminate 6
Alkali-Aluminat-Lösung 8
Experimenteller Teil 9
Versuchsanordnung 9
Alkali-Aluminate 10
Tetra-Natrium-Aluminat 10
Mono-Natrium-Aluminat 13
Versuche zur Darstellung von Tri-Natrium-Aluminat 14
Mono-Kalium-Aluminate 17
Entwässerungsversuche und Konstitution der Alkali-Aluminate . . 18
Entwässerung über konzentrierter Schwefelsäure 18
Thermische Stufenentwässerung 18
Stufenentwässerung von Mono-Natrium-Aluminat 19
Stufenentwässerung von Mono-Kalium-Aluminat 20
Konstitution der Alkali-Aluminate 24
Über Barium-Aluminate 26
Literaturübersicht 26
Versuche zur Darstellung von Barium-Aluminat durch Fällung von alkalischer Aluminatlösung mit Baryt. 27
Mono-Barium-Aluminat 29
Konstitution 30

Über Aluminate der Alkalien und des Bariums.

Einführung.

Das System $Na_2O/Al_2O_3/H_2O$.

Die erste eingehende Untersuchung des Systems $Na_2O/Al_2O_3/H_2O$ wurde von F. Goudriaan im Jahre 1921/22 veröffentlicht. (Recueil des Traveaux Chimiques des Pays-Bas 41 (1922) 82.) Es traten als Bodenkörper bei 30° in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration nacheinander auf: $Al(OH)_3$; $4\,Na_2O\,.\,3\,Al_2O_3\,.\,16\,H_2O$; $4\,Na_2O\,.\,Al_2O_3\,.\,10\,H_2O$ und endlich $NaOH\,.\,H_2O$. Der Verlauf der Kurve ist derart, daß zunächst die Löslichkeit von $Al(OH)_3$ mit steigender Laugenkonzentration zunimmt (Bodenkörper $Al(OH)_3$); dann fällt sie ab, um erneut wieder anzusteigen (Bodenkörper bei diesem ganzen Kurventeil $4\,Na_2O\,.\,3\,Al_2O_3\,.\,16\,H_2O$). Schließlich fällt die Kurve erneut (Bodenkörper $4\,Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 10\,H_2O$ und schließlich $NaOH\,.\,H_2O$). Der erste Teil der Kurve ist in seinem Verlauf weitgehend abhängig von dem verwendeten Aluminiumoxydhydrat. Ein gelartiges Aluminiumoxydhydrat ergibt eine die größten Werte aufweisende Löslichkeitskurve, kristallisierter Hydrargillit eine Kurve niedrigster Werte. Zwischen diesen beiden Grenzkurven ist jede Kurve möglich in Abhängigkeit von der Beschaffenheit (Alterung, Wassergehalt usw.) des Aluminiumoxydhydrats.

Eine weitere Untersuchung des genannten Systems wurde von R. Fricke und P. Jucaitis (Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 191 (1930) 129) durchgeführt und zwar bei 30° und 60° für Natronlauge und Kalilauge. Die Ergebnisse dieser Autoren weichen nicht unerheblich von dem Befund Goudriaans ab. Als Bodenkörper wurde von R. Fricke und P. Jucaitis kristallisiertes $Al(OH)_3$ (Hydrargillit) verwendet. Der Gesamtverlauf der Kurve von Fricke unterscheidet sich von der Goudriaans zunächst dadurch, daß nur ein Maximum aufgefunden wurde, das im übrigen sehr viel höher liegt als das erste Maximum von Goudriaan. Der ansteigende Kurvenast von Fricke, der im ganzen wesentlich höher liegt als der entsprechende Kurventeil von Goudriaan, weist als zugehörigen Bodenkörper ebenfalls $Al(OH)_3$ auf. Zum abfallenden Kurvenast von Fricke gehören als Bodenkörper zum größten Teil Mono-Natrium-Aluminat ($Na_2O\,.\,Al_2O_3\,.\,aq$), bei den höchsten Laugenkonzentrationen ein Trinatriumaluminat. Beim Übergang von Mono-Natrium-Aluminat nach dem Tri-salz wurde die zu erwartende Unstetigkeit in der Kurve von Fricke nicht gefunden. Bei Verwendung von Kalilauge findet sich ein analoger Kurvenverlauf; jedoch wurde hier als Bodenkörper nur ein Aluminat festgestellt, nämlich das Mono-Kaliumsalz.

Bemerkenswert ist an der Arbeit von Fricke endlich der Vergleich der Isothermen von 30° und 60°. Die beiden Isothermen überschneiden sich derart, daß bei bestimmten Laugenkonzentrationen die Löslichkeit von $Al(OH)_3$ bei 30° sehr viel niedriger liegt als bei 60°, während in einem mittleren Konzentrationsbereich der Lauge die Löslichkeit bei 30° wesentlich über der von 60° liegt. Aus der Kurve läßt sich sogar entnehmen, daß bei bestimmter Laugenkonzentration (20% Na_2O) eine bei 60° gesättigte Aluminatlauge als Bodenkörper Mono-Aluminat hat, das beim Abkühlen des Systems auf 30° in $Al(OH)_3$ übergehen mußte, unter gleichzeitiger starker Verringerung der $Al(OH)_3$-Konzentration. In der Kalilauge liegt die 60°-Isotherme bei jeder Konzentration über der 30°-Isotherme.

Kristallisierte Alkali-Aluminate.

In zahlreichen älteren und modernen Arbeiten ist einwandfrei nachgewiesen, daß auf thermischem Wege die wasserfreie Verbindung $NaAlO_2$ erhalten werden kann. So zeigten neuerdings J. D'Ans und J. Löffler (Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 63 (1930) 1452), daß wasserfreies NaOH — bei etwa 600° beginnend — mit Al_2O_3 sich derart umsetzt, daß auf 1 Al_2O_3 1 Mol H_2O frei wird.

Das von R. Fricke und P. Jucaitis (l. c.) beschriebene Mono-Natrium-Aluminat $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$ wird in gut kristallisierter charakteristischer Form erhalten (zum Teil dünne quadratische Plättchen, z. T. quadratische Formen mit abgeschrägten Kanten und Ecken, z. T. kleine Prismen, die zu rosettenartigen Gebilden vereinigt waren). Einfache präparative Methoden zur Darstellung der Verbindung werden von den Autoren angegeben. In einer neueren Untersuchung von P. Jucaitis (Z. f. anorg. u. allg. Ch. 220 (1934) 257) über Zusammensetzung und Konstitution der Alkali-Aluminate wird Darstellungsweise und Zusammensetzung des Mono-Natrium-Aluminats erneut im Sinne von Fricke bestätigt. Die von F. Goudriaan (l. c.) beschriebene, wesentlich komplizierter zusammengesetzte Verbindung $4\,Na_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 16\,H_2O$ wurde von Fricke und Jucaitis nie beobachtet. Aus meinen Versuchen und aus dem Schrifttum ist mit Sicherheit zu entnehmen, daß die Verbindung von Goudriaan ebenfalls Mono-Natrium-Aluminat ist. Die falsche Formel von Goudriaan dürfte durch unzureichende Entfernung von Mutterlauge bedingt sein (Verhältnis bei Goudriaan für Al : Na statt 1 : 1,0; 1 : 1,33). Im übrigen scheinen E. A. Allen und A. F. Rogers (Am. Chem. J. 24 (1900) 304) zum ersten Mal kristallisiertes Mono-Natrium-Aluminat dargestellt zu haben. Als Formel geben sie an: $Na_2 \cdot Al_2O_4 \cdot 4\,H_3O$.

In höher konzentrierten Laugen tritt nach Fricke das Trinatrium-Aluminat als Bodenkörper auf und zwar gut kristallisiert in Form von stark doppelbrechenden länglichen Prismen mit abgeschrägten Endflächen, während Goudriaan bei vergleichbarer NaOH-Konzentration ein Tetra-Aluminat findet, mit 4 Na auf 1 Al ($4\,Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10\,H_2O$). Fricke und Jucaitis bestreiten die Existenz dieser Verbindung.

In der neueren Untersuchung von Jucaitis wurde erneut dieses höhere Natrium-Aluminat untersucht. Nach der Restmethode wurde wiederum das Trinatrium-Aluminat bestätigt mit einem Existenzgebiet zwischen 18,5 und 22,75 normaler Na(OH) bei 30°. Zur Festlegung der stöchiometrischen Zusammensetzung wurden auch isolierte Trinatrium-Aluminate direkt analy-

siert. Die Untersuchungen von Fricke und von Jucaitis über die Zusammensetzung des höheren Natrium-Aluminats sind keineswegs beweisend für die Auffassung dieser Verbindung als Trinatriumsalz, da tatsächlich von Jucaitis durch direkte Analysen bei verschiedenen Präparaten auf 1 Al_2O_3 nacheinander 3,2, 3,09, 3,34, 3,25, 4,1, 4,75, 4,2, 4,8 und 5 Mol Na_2O gefunden wurden. Ähnlich wie die Na_2O-Zahl schwankt auch die Wasserverhältniszahl zwischen 11—19,2 Mol H_2O auf 1 Al_2O_3.

Die Zusammensetzung des Mono-Kalium-Aluminats wird von Fricke und Jucaitis mit $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ angegeben, in Übereinstimmung mit älteren Angaben der Literatur. So wurde schon kristallisiertes Mono-Kalium-Aluminat von E. Fremy (C. r. 15 (1842) 1106) beschrieben. (Vergl. außerdem E. A. Allen und A. F. Rogers (Am. Ch. J. 24 (1900) 307) und Travers und Sehnoutka Am. Ch. [10] 13 (1930) 254.) Der Kristallwassergehalt wird von Fricke und Jucaitis für das Mono-Kalium-Aluminat in Tabelle 10 (vergl. l. c. Seite 142) zwischen 3,3 und 5,6 Mol H_2O auf 1 Al_2O_3 angegeben, obwohl andererseits die K_2O-Verhältniszahl nicht sehr große Schwankungen aufweist (1,0—1,29). Der Wassergehalt wurde nicht analytisch bestimmt, sondern aus der Differenz zu 100% aus dem K_2O- und dem Al_2O_3-Prozentgehalt berechnet. Eine Nachrechnung der Zahlen von Tabelle 10 ergibt, daß die Wasserverhältniszahlen falsch berechnet sind, wie auch folgender Vergleich zeigt:

Bodenkörper

Nr. des Versuchs	% K_2O	% Al_2O_3	Al_2O_3 :	K_2O :	H_2O falsch (Fricke) :	H_2O richtig
1	36,49	30,66	1 :	1,29 :	5,3 :	6,1
2	36,76	39,7	1 :	1,0 :	3,36 :	4,23
3	36,54	30,26	1 :	1,3 :	5,7 :	7,83
4	35,30	36,47	1 :	1,05 :	4,3 :	5,45
5	37,04	36,67	1 :	1,09 :	4.04 :	5,12
6	36,76	39,70	1 :	1,0 :	3,3 :	4,23
8	37,2	31,07	1 :	1,16 :	5,8 :	6,99

Für die Festlegung der Zusammensetzung des Kalium-Aluminats ist der Fehler ohne Belang, da die falschen und richtigen Wasserzahlen gleichermaßen für die Festlegung der Formel viel zu weiten Spielraum lassen.

Die bisherigen Angaben der Literatur über kristallisierte Alkali-Aluminate aus wäßriger Lösung lassen sich dahin zusammenfassen, daß völlig gesichert erscheinen:

Mono-Natrium-Aluminat mit der Formel $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$.
Mono-Kalium-Aluminat mit der Formel $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$.
Trinatrium-Aluminat mit der Formel $3\,Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$.

Die Existenz der beiden von Goudriaan angegebenen Aluminate mit 1,33 bzw. 4,00 Na auf 1 Al wird durch die neueren Untersuchungen von Fricke und Jucaitis nicht bestätigt.

Die Veröffentlichung von Jucaitis aus dem Jahre 1934 befaßt sich außerdem mit der Frage nach der Konstitution der Alkali-Aluminate auf Grund von Entwässerungsversuchen. Die Auffassung von Jucaitis wird im Zusammenhang mit eigenen Versuchen später diskutiert (vergl. S. 24).

Alkali-Aluminat-Lösung.

Über Darstellung, chemischen Charakter und Eigenschaften von wäßrigen Alkali-Aluminatlösungen finden sich in der älteren und modernen Literatur so zahlreiche Angaben, daß es unmöglich ist, einen vollständigen, ins Einzelne gehenden Überblick zu geben. Bei der Durchsicht der Literatur ergibt sich zunächst, daß die Ergebnisse der einzelnen Autoren keineswegs übereinstimmen. Die Erklärung dafür ist verhältnismäßig einfach, wird aber erst durch die modernen Untersuchungen über die Oxydhydrate von Metallen gegeben. Im System Al_2O_3/H_2O sind sämtliche Möglichkeiten realisierbar vom praktisch amorphen Gel bis zum gut definierten, kristallisierten, der Formel genau entsprechenden $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, das seinerseits wieder in den beiden Formen Bayerit und Hydrargillit auftreten kann. Zu jeder dieser undefinierten Zwischenstufen zwischen dem Aluminiumoxydhydrat-Gel und dem kristallisierten Aluminium-Hydroxyd gehört irgendeine Kurve der Löslichkeit in Lauge, die aber ihrerseits wieder in sofern veränderlich ist, als der mehr oder weniger amorphe Bodenkörper durch die Lauge im Verlauf der Zeit sich strukturell ändern kann, wobei stets der Übergang in die kristalline Form angestrebt wird. Somit sind die meisten Löslichkeitsangaben älterer Autoren nicht miteinander vergleichbar und auch nicht verwertbar, da zumeist genaue Angaben über die Darstellung des verwendeten Aluminiumoxydhydrats fehlen.

Bei der Darstellung der Lösung von Aluminiumoxydhydrat in Laugen ist weiter zu beachten, daß es zwei Arten von Lösungen gibt:

1. Auflösung von $Al_2O_3 \cdot aq$ in Lauge unter Bildung einer echten Lösung, die außer NaOH mehr oder weniger Alkali-Aluminat enthält.
2. Peptisation des gelartigen Anteils eines $Al_2O_3 \cdot aq$-Präparats in Lauge unter Bildung einer kolloidalen Lösung.

Dabei werden die Verhältnisse noch dadurch erschwert, daß selbstverständlich fast stets beide Lösungsvorgänge nebeneinander hergehen. Nur unter ganz bestimmten Arbeitsbedingungen ist es möglich, eine Aluminatlösung darzustellen, die kein kolloidal gelöstes $Al_2O_3 \cdot aq$ enthält. Umgekehrt wird es kaum möglich sein, eine rein kolloidale Lösung herzustellen. Eine echte Lösung entsteht bevorzugt, wenn man von kristallisiertem Al_2O_3 oder $Al(OH)_3$ ausgeht, ferner in stärkerer Lauge und bei erhöhter Temperatur. Die Peptisation tritt in den Vordergrund bei der Darstellung der Lösung in der Kälte mit verdünnter Lauge und bei Verwendung eines weitgehend amorphen gelartigen Präparats. Somit liegt auch der in zahlreichen Arbeiten durchgeführten Erörterung, ob Aluminiumoxydhydrat sich echt oder kolloidal löst, eine an sich falsche Fragestellung zu Grunde. Die Beweise, die von den einzelnen Autoren für die eine oder andere Auffassung erbracht wurden, sind letzten Endes alle richtig, nur haben sie nur für die Lösung Gültigkeit, die der betreffende Autor gerade untersucht hat.

Vielfach wurden physikalisch-chemische Methoden zur Klärung des chemischen Charakters der Alkali-Aluminat-Lösungen herangezogen. Aus diesen Ergebnissen möchte ich aus der Literatur hier einige zusammenstellen, die vor allem für die Frage der Zusammensetzung der Alkali-Aluminate Bedeutung haben.

A. B. Prescott (J. Am. Soc. 2 (1880) 29 und Chem. News 42 (1880) 29) stellte fest, daß frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd zur vollständigen Wiederauflösung von 1 $Al(OH)_3$ 1 Mol NaOH bzw. KOH verbraucht. Dies entspricht der Bildung eines Meta-Aluminats $NaAlO_2$ und zwar ist das Ergebnis unabhängig von Konzentration und Temperatur. Beim Auflösen von

metallischem Aluminium in siedender Lauge wird nach A. Cavazzi (Gazz. 15 (1885) 205) auf 1 Al 1 Mol NaOH verbraucht.

Titriert man eine Aluminat-Lösung mit einer Aluminium-Sulfatlösung, so führt diese Titration nach F. N. Lyte (Chem. News 51 (1885) 109) ebenfalls zu der Formel $NaAlO_2$ für das Aluminat.

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung von Aluminatlösungen ergibt nach zahlreichen Autoren ebenfalls für das Alkali-Aluminat die Formel $NaAlO_2$ (vergl. z. B. R. E. Slade, Z. f. Elektrochemie 17 (1911) 262 und J. Heyrovsky, J. Chem. Soc. 117 (1920) 1015).

Aus Leitfähigkeitsmessungen und ebenso aus der konduktometrischen und potentiometrischen Titration geht ebenfalls eindeutig hervor, daß in einer Aluminatlösung primäres Alkali-Aluminat vorliegt (vergl. die eingehende Literaturangabe in Gmelin „Handbuch der anorganischen Chemie" 8. Auflage — Band Aluminium — Teil B, Seite 364).

In einzelnen Arbeiten wird versucht auf physikalisch-chemischem Wege auch die Existenz eines Trinatriumaluminats in Lösung nachzuweisen. Die Richtigkeit der Ergebnisse wurde jedoch von anderen Autoren bestritten. Die Frage nach dem kolloiden oder nicht kolloiden Charakter wird in einer überaus großen Zahl von Arbeiten behandelt. Die Ergebnisse sind widersprechend. Der Grund hierfür wurde schon oben angegeben.

In den älteren Arbeiten findet sich für das Mono-Natrium-Aluminat meist die verdoppelte Formel $Na_2Al_2O_4$. Es sei hier lediglich darauf verwiesen, daß für diese Verdoppelung der Formel keinerlei Veranlassung theoretischer Art vorliegt.

Die weitere Frage, ob Aluminiumoxydhydrat in den echten Aluminatlösungen als einfache Säure $HAlO_2$ (Metaaluminium-Säure) salzbildend wirkt, oder ob ein komplexes Salz durch Addition von NaOH entsteht, wird meist nicht erörtert. Die überwiegende Anzahl aller Autoren geht von vornherein davon aus, daß das Aluminiumoxydhydrat in üblicher Weise als Säure wirkt. Nur J. Heyrovsky (l. c.) vertritt die Auffassung, daß in den Aluminatlösungen ein komplexes Anion $[Al(OH)_4]'$ vorliegt. Danach würde dem Natrium-Aluminat die Formel $Na[Al(OH)_4]$ zukommen. Ebenso sagt H. Meerwein (Liebigs Analen 457 (1927) 227):

Das Aluminium-Hydroxyd und die übrigen sauren Metallhydroxyde sind keine Säuren, sondern gehören zur Klasse der Anhydrosäuren. Die Salzbildung erfolgt nach der Gleichung: $Al(OH)_3 + KOH = [Al(OH)_4]K$.

Abschließend ergibt sich, daß in dem auch technisch so wichtigen System $Al_2O_3/NaOH/H_2O$ trotz zahlreicher Untersuchungen die Verhältnisse noch keineswegs völlig geklärt sind. In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem versucht, zunächst einmal möglichst einwandfrei die Zusammensetzung und die Existenzbedingungen der Alkali-Aluminate festzulegen.

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung.

Für die Darstellung der reinen und möglichst CO_2-freien Natronlauge wurde eine bestimmte Menge Natriumhydroxyd in der jeweils in den Tabellen angegebenen Menge H_2O im Silbererlenmeyer gelöst. Die heiße Lauge wurde abgekühlt, während gleichzeitig ein Aufsatz mit KOH den Zutritt der Kohlensäure der Luft verhinderte. Die erhaltene Lauge wurde durch

Filtration (Jenauer Glasfiltergeräte) von ausgefallenem Natriumkarbonat befreit. Bei allen Operationen wurde stets dafür gesorgt, daß die Kohlensäure der Luft möglichst vollständig ausgeschlossen war. In der filtrierten, karbonatfreien Lauge wurde dann die jeweils angegebene Menge Aluminiumhydroxyd (Präparat von E. Merck) gegeben. Die Analysen dieses Aluminiumhydroxyds von Merck zeigten, daß dieses ziemlich genau der Formel $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ entspricht (gef. 61,50% $Al_2O_3 \cdot 38{,}50\%$ H_2O; ber. 65,35% $Al_2O_3 \cdot 34{,}65\%$ H_2O).

Zur Auflösung des Aluminiumhydroxyds wurde am Rückflußkühler gekocht und die Aluminatlösung erneut filtriert. Die klare Aluminatlauge blieb bei Zimmertemperatur oder der jeweils beim einzelnen Versuch angegebenen Temperatur zur Kristallisation stehen. Dabei zeigte sich jedoch, daß beim Stehen das Natriumaluminat in festen und harten Krusten abgeschieden wurde, sodaß es schwer war, diese aus dem Gefäß zu entfernen, und fast unmöglich, sie auf Ton von der Mutterlauge zu befreien. Deshalb wurde bei allen späteren Kristallisationen stets während der ganzen Zeit des Auskristallisierens das Gefäß in der Schüttelmaschine geschüttelt. Man erhält so kristalline, einheitliche Abscheidungen, die nicht an der Wand haften und sehr gleichmäßig sind. Vielfach wurden die Kristallabscheidungen im genau eingestellten Thermostaten durchgeführt. Dabei wurde die Aluminatlauge in zylindrischen, mit Feinsilber ausgekleideten Kupfergefäßen im Thermostaten auf einem Rad über Kopf geschüttelt.

Von den durch Filtration isolierten Natriumaluminatkristallisationen wurde bei reichlicher Ausbeute meist die oberste Schicht im Filtergerät, die am ehesten CO_2-haltig geworden war, verworfen. Die Trocknung erfolgte auf Ton im leeren, aber evakuierten Exsiccator. Nach einem Tag war die Mutterlauge meist restlos durch den Tonteller aufgenommen und das Präparat trocken. Die Analyse wurde nach Fricke und Meyring (Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 180 (1930) 127) durchgeführt. Aus der wäßrigen Lösung des Natriumaluminats wird durch Einleiten von CO_2 $Al(OH)_3$ quantitativ gefällt und dann nach dem Glühen als Al_2O_3 ausgewogen. Im Filtrat wird das Alkali durch Titration mit $^1/_2$ Normalsalzsäure (Indikator Methylorange) bestimmt. Die Methode lieferte bei den stets durchgeführten Parallelbestimmungen einwandfreie Werte.

Für die Bestimmung von H_2O und CO_2 wurde die Substanz im Schiffchen mit Caliumbichromat gemischt und im elektrischen Ofen etwa eine Stunde bei Rotglut gehalten und gleichzeitig ein von H_2O und CO_2 befreiter Luftstrom durchgeleitet. Das Verfahren entspricht vollständig der organischen Elementaranalyse.

Alkalialuminate.

Tetra-Natrium-aluminat.

Aus der vorangehenden Literaturübersicht ergibt sich, daß nach Fricke und Jucaitis (l. c.) und nach Jucaitis (l. c.) in dem System Al_2O_3-Na_2-H_2O als Bodenkörper existieren können: Aluminiumhydroxyd, Mononatriumaluminat, Trinatriumaluminat und Natriumhydroxyd-Monohydrat. Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde daher zunächst versucht, diese kristallisierten Natriumaluminate erneut darzustellen. Es wurden dabei eine ganze Reihe von Versuchen mit wechselndem NaOH-Konzentration und auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dabei wurde zunächst fest-

gestellt, daß sich aus einer 50%igen Natronlauge, selbst wenn man erhebliche Mengen von $Al(OH)_3$ darin löst, beim Abkühlen und Stehenlassen keine Kristallisation abscheidet, ebensowenig aus Laugen, deren genaue Na-Konzentration unter 50% lag. Nimmt man dagegen auf 100 g H_2O 100 g NaOH und löst darin reichlich $Al(OH)_3$, so scheidet sich in der Kälte nach einiger Zeit kristallisiertes Aluminat ab. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse in der Weise zusammengestellt, daß auf der linken Seite der Ansatz angegeben ist, dann folgt die Angabe der Temperatur, bei der die Kristallisation erfolgte. Aus der nächsten Spalte ist ersichtlich, daß die kristalline Abscheidung bis zu einer hinreichenden Ausbeute ein oder auch mehrere Tage erfordert. Anschließend ist die Zusammensetzung des Bodenkörpers in Oxyd-Prozenten angegeben. Schließlich die Summe der Oxydprozente und das Verhältnis $Al:Na:H_2O$.

Tabelle 1 (Temp. 18°, NaOH-Konzentration wechselnd).

Nr.	Ansatz	Temp.	Krist. Dauer Tage	% Al_2O_3	% Na_2O	% H_2O	% CO_2	Ges.	$Al:Na:H_2O$
1.	150 g NaOH 100 g H_2O 20 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,58	43,55	40,73	Spur	100,76	1 : 4,31 : 6,95
2.	137 g NaOH 100 g H_2O 50 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,63	42,63	40,16	Spur	99,42	1 : 4,22 : 6,84
3.	137 g NaOH 100 g H_2O 50 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,99	42,97	41,98	0,38	102,32	1 : 4,16 : 6,99
4.	130 g NaOH 100 g H_2O 25 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,28	43,86	40,87	Spur	101,46	1 : 4,39 : 7,04
5.	115 g NaOH 100 g H_2O 20 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,58	43,98	39,40	Spur	99,96	1 : 4,36 : 6,73
6.	115 g NaOH 100 g H_2O 25 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,82	43,98	39,87	1,10	101,77	1 : 4,29 : 6,71
7.	110 g NaOH 100 g H_2O 25 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,15	43,16	40,52	0,76	100,63	1 : 4,40 : 7,10
8.	105 g NaOH 100 g H_2O 25 g $Al(OH)_3$	18°	1	16,32	43,55	39,95	1,41	101,23	1 : 4,38 : 7,08

In Tabelle 1 sind unter Nr. 1—8 Versuche nach abnehmender NaOH-Konzentration bei gleicher Kristallisationstemperatur (18°) zusammengestellt. Die Kristallisation erfolgte, wie schon oben erwähnt, stets unter ständigem Schütteln.

Man erkennt unter dem Mikroskop einheitliche, länglich abgeschrägte Prismen, deren Form durchaus der von Fricke und Jucaitis gegebenen Mikro-Photographie (l. c.) entspricht. Konzentration und Temperatur stimmen mit den von diesen Autoren auf S. 145 unter b 4) angegebenen Bedingungen überein. (Konzentration der Lauge über 50%, Zimmertemperatur).

Für diese Kristallart geben Fricke und Jucaitis als wahrscheinlichste Zusammensetzung $3\,Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7—9\,H_2O$ an und bezeichnen demgemäß diese Verbindung als Trinatrium-Aluminat.

Demgegenüber zeigt die Analyse meiner Bodenkörper von Versuch 1—8 übereinstimmend sowohl in den Absolutprozenten wie in der Verhältniszahl, daß die von mir isolierte, stets einheitlich kristallisierte Verbindung 4 Na auf 1 Al enthält, also 1 Tetra-Natrium-Aluminat ist.

Der in der Natriumverhältniszahl über 4,0 hinausgehende Betrag an Natrium beträgt ziemlich gleichmäßig 0,2—0,4 Natrium und entspricht der Menge nach dem anhaftenden Natriumhydroxyd, wie es auch sonst bei Verbindungen beobachtet wurde, die aus starker Lauge isoliert und nicht gewaschen, sondern nur auf Ton von Mutterlauge befreit werden konnten.

Durch das anhaftende Natriumhydroxyd, das auf Grund der Versuchsbedingungen als Monohydrat vorliegen muß, erhöht sich auch der Wassergehalt. Man kann unmittelbar feststellen, daß diejenigen Präparate, deren Natriumzahl am höchsten ist, gleichzeitig auch die höchste Verhältniszahl für H_2O aufweisen. Da man bei der Kristallisation im Schütteln sehr feine und gleichmäßige Kristalle bekommt, die auf Ton leicht in dünnen Schichten aufgetragen werden können, ist auch hier bei den Aluminaten wie bei den früher von R. Scholder und Mitarbeitern in ähnlicher Weise dargestellten Hydroxo-Salzen, die Mutterlauge ziemlich weitgehend entfernbar, sodaß keinesfalls angenommen werden kann, daß mehr als 0,5 Mol NaOH anhaften.

Aus den Wasserverhältniszahlen ergibt sich, daß auf 1 Al mit weitgehender Sicherheit 6,5 Mol H_2O kommen.

Somit ergibt sich, daß die fraglicne Verbindung eindeutig ein Tetra-Natrium-Aluminat ist, dem folgende Formulierung zukommt:

$$\left[Al\begin{matrix}(OH)_7\\OH_2\end{matrix}\right]Na_4 . 2H_2O$$

Die Sonderstellung von einem Molekül H_2O, das in der vorstehenden Konstitutionsformel in das komplexe Anion hereingenommen wurde, kann durch den Verlauf der Entwässerung der Verbindung über Schwefelsäure weitgehend sichergestellt werden (vergl. S. 18).

Eine sehr wesentliche Stütze dafür, daß eine Tetra-Verbindung vorliegt, muß auch darin gesehen werden, daß beim dreiwertigen Chrom und dreiwertigen Eisen entsprechende Tetra-Natrium-Hydroxo-Verbindungen schon früher dargestellt werden konnten. (Vergl. R. Scholder „Angewandte Chemie" 49 (1936) 258 und R. Scholder und R. Pätsch „Z. f. anorg. u. allgem. Ch." 220 (1934) 411.)

Die Analogie in der Zusammensetzung geht sogar so weit, daß die Tetrasalze dieser dreiwertigen Metalle auch im Wassergehalt übereinstimmen, wie die nachstehenden Formeln der Eisen- und Chromverbindungen zeigen:

$$\left[Fe\begin{matrix}(OH)_7\\H_2O\end{matrix}\right]Na_4 . 2H_2O \quad \left[Cr\begin{matrix}(OH)_7\\H_2O\end{matrix}\right]Na_4 . 2H_2O$$

Schließlich darf auch noch darauf verwiesen werden, daß neuerdings derselbe Typ beim dreiwertigen Wismut aufgefunden wurde (noch nicht veröffentlichte Untersuchung von R. Scholder und G. Denk).

Die Konstitutionsformeln dieser entsprechenden Wismutverbindung ist analog:

$$\left[Bi^{(OH)_7}_{H_2O}\right] Na_4 . 2H_2O$$

Danach ist also eine Tetra-Verbindung des Aluminiums aus Analogiegründen geradezu gefordert. Ihre Existenz wird durch die Versuche 1—8 und die einwandfreien und übereinstimmenden Ergebnisse der Analyse dieser Bodenkörper bewiesen.

Damit ist allerdings noch keineswegs festgelegt, daß es nicht auch ein Tri-Natrium-Aluminat gibt. Indessen erfährt die Möglichkeit der Existenz eines Tri-Natrium-Aluminats dadurch eine erhebliche Einschränkung, daß das von mir dargestellte Tetra-Aluminat hinsichtlich der Kristallform und in den Bedingungen seiner Darstellung mit dem angeblichen Tri-Natrium-Aluminat von Fricke und Jucaitis übereinstimmt.

Die Versuche 1—8 machen es außerordentlich wahrscheinlich, daß die von den genannten Autoren untersuchten Bodenkörper ebenfalls Tetra- und nicht Tri-Natrium-Aluminate waren. Sie wurden jedoch nicht als solche erkannt, weil ihre einigermaßen einwandfreie Befreiung von Mutterlauge nicht gelang und somit nur die Möglichkeit der indirekten Analyse gegeben war.

Es kommt hinzu, daß die Existenz eines Tri-Natrium-Aluminats auf Grund der klassischen Vorstellung über den Säurecharakter des Aluminiumhydroxyds geradezu erwartet werden muß, während umgekehrt die Formulierung eines Tetrasalzes im Sinn der klassischen Theorie des amphoteren Verhaltens ausgesprochenen Schwierigkeiten begegnet.

Das Tetra-Natrium-Aluminat erhält man als farbloses mikro-kristallines Pulver, das an der Luft feucht wird und in Wasser klar löslich ist.

Die Existenz des Tetra-Natrium-Aluminats muß als völlig sichergestellt angesehen werden. Andererseits beweisen ältere Untersuchungen und vor allem die neueren Arbeiten von Fricke und Jucaitis, daß ein Mono-Natrium-Aluminat existiert.

Somit war eine weitere Aufgabe, die Existenzbedingung für das Mono-Natrium-Aluminat festzulegen, denn das fragliche Tri-Natriumsalz mußte dann zwangsläufig hinsichtlich der Darstellungsbedingungen zwischen dem Mono- und dem Tetrasalz liegen.

Mono-Natrium-Aluminat.

Nach Fricke und Jucaitis kommt dem Monosalz die Zusammensetzung $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$ zu, also auf 1 Al 1,25 Mol H_2O. Diese Zusammensetzung wird in der neueren Untersuchung von Jucaitis (l. c.) wiederum bestätigt.

Ich habe das Mono-Natrium-Aluminat erneut dargestellt und zwar mit gleicher NaOH-Konzentration wie das Tetra-Natriumsalz, jedoch erfolgte die Kristallisation nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 40°.

Tabelle 2 (Mono-Natrium-Aluminat).

Nr.	Ansatz	Temp.	Krist. Dauer Tage	% Al_2O_3	% Na_2O	% H_2O	% CO_2	Ges. %	Al : Na : H_2O
9.	130 g NaOH 100 g H_2O 25 g $Al(OH)_3$	40	3	42,75	31,37	26,48	0,32	100,90	1 : 1,20 : 1,7
10.	110 g NaOH 100 g H_2O 25 g $Al(OH)_3$	40	3	44,73	30,97	23,87	1,21	100,78	1 : 1,14 : 1,5
11.	Wie 10. therm. W. Best.	40	3	44,86	30,82	24,61	0,81	101,10	1 : 1,156 : 1,51
12.	105 g NaOH 100 g H_2O 25 g $Al(OH)_3$	40	3½	45,18	31,01	23,39	0,99	100,57	1 : 1,13 : 1,4
13.	150 g NaOH 150 g H_2O 50 g $Al(OH)_3$	40	90	45,64	30,65	23,66	0,74	100,69	1 : 1,11 : 1,4
14.	Wie 13 mit 75 g $Al(OH)_3$	40	90	44,73	30,37	23,30	0,94	99,34	1 : 1,12 : 1,4
15.	Wie 13 mit 100 g $Al(OH)_3$	40	90	46,41	30,48	22,41	0,87	100,17	1 : 1,08 : 1,3

Durch die Versuche von Tabelle 2 wird erneut das Mono-Natrium-Aluminat sichergestellt. Der Wassergehalt ist insofern etwas fraglich, als er entweder 1,25 oder auch 1,33 Mol H_2O auf 1 Al betragen kann. Dem entspricht die Bruttoformel $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}50—2{,}67\, H_2O$. Das Salz kristallisiert in quadratischen Plättchen. Häufig ist die dritte Dimension stärker entwickelt; man erkennt dann an den Seiten abgeschrägte Kanten.

Das von mir dargestellte Mono-Natrium-Aluminat entspricht also unter dem Mikroskop durchaus der Mikro-Photographie dieser Verbindung von Fricke und Jucaitis. Die Konstitution der Verbindung wird später erörtert.

Wesentlich ist, daß bei gleicher Laugenkonzentration bei 18° ein Tetra-Natriumsalz, bei 40° ein Mono-Natrium-Aluminat erhalten wird. Dabei kann die Laugenkonzentration in einem recht erheblichen Bereich variiert werden, ohne daß sich an dieser Temperaturabhängigkeit etwas ändert.

Aus diesem Befund muß geschlossen werden, daß das Tri-Natrium-Aluminat, falls es überhaupt existenzfähig ist, bei den gewählten Laugenkonzentrationen bei einer Temperatur erhalten werden muß, die zwischen 18° und 40° liegt.

Versuche zur Darstellung von Tri-Natrium-Aluminat.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit 110 g NaOH + 100 g H_2O und mit 105 g NaOH + 100 g H_2O durchgeführt und zwar so, daß die Kirstallisation bei verschiedenen Temperaturen zwischen 40° und 18° erfolgte; denn die Versuche von Tabelle 1 und 2 zeigen, daß bei 40° das Mono-, bei 18° das Tetra-Natriumsalz erhalten wird.

Die Versuche sind in Tabelle 3 (105 g NaOH auf 100 g H_2O) und Tabelle 4 (110 g NaOH auf 100 g H_2O) zusammengestellt. Dabei wurden stets 25 g Aluminiumhydroxyd verwendet. Die Menge des verwendeten Aluminiumhydroxyds ist nämlich unter Umständen auch noch von Einfluß auf die Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Tabelle 3 (105 g NaOH, 100 g H_2O, 25 g $Al(OH)_3$).

Bodenkörper

Nr.	Temp.	Zeit (Tage)	% Al_2O_3	% Na_2O	% H_2O	Al : Na : H_2O
12.	40°	3½	45,18	31,01	23,39	1 : 1,13 : 1,47
16.	30°	4	44,94	31,04	23,04	1 : 1,14 : 1,45
17.	22°	4	46,25	31,51	22,40	1 : 1,10 : 1,50
8.	18°	1	16,32	43,55	39,95	1 : 4,38 : 7,08

Tabelle 4 (110 g NaOH, 100 g H_2O, 25 g $Al(OH)_3$).

Bodenkörper

Nr.	Temp.	Zeit (Tage)	% Al_2O_3	% Na_2O	% H_2O	Al : Na : H_2O
10.	40°	3	44,73	30,97	23,87	1 : 1,14 : 1,50
18.	30°	3	44,52	30,43	24,76	1 : 1,12 : 1,57
19.	28°	3	45,35	30,16	24,15	1 : 1,09 : 1,51
20.	26°	3	17,11	44,86	38,38	1 : 4,31 : 6,34
21.	22°	3	19,28	43,31	37,09	1 : 3,69 : 5,56
7.	18°	1	16,15	43,16	40,52	1 : 4,40 : 7,10

Ändert man bei der Kristallisation des Ansatzes von Tabelle 3 die Temperatur zwischen 40° und 22°, so bringt dies keinerlei Änderungen des Bodenkörpers mit sich. Man erhält stets Mono-Aluminat.

Senkt man nun die Kristallisationstemperatur um weitere 4° (von 22° auf 18°), so erkennt man sofort im Mikroskop das Kristallbild der Tetra-Verbindung, das im übrigen durch die Analyse voll bestätigt wird. Demnach wäre für ein Tri-Natrium- Aluminat bei diesem Ansatz nur noch ein schmaler Existenzbereich von 4° vorhanden.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei dem Ansatz von 110 g NaOH statt 105 (Tabelle 4). Zwischen 40° und 28° kristallisiert das Monosalz aus. Bei 26° und ebenso bei 18° wurde einwandfrei reines Tetra-Aluminat erhalten. Dagegen zeigt Versuch Nr. 21 scheinbar eine Anomalie; denn hier wurde die Natriumzahl zu 3,69 gefunden.

Man könnte zunächst annehmen, daß es sich dabei tatsächlich um Tri-Natrium-Aluminat handelt, das viel anhaftendes NaOH enthält. Entscheidend ist hier das mikroskopische Bild, das bei den sehr charakteristischen Kristallformen des Mono- und Tetra-Aluminats ohne weiteres erkennen läßt, daß ein Gemisch dieser beiden Verbindungen vorliegt.

Schon aus diesen beiden Versuchsreihen muß geschlossen werden, daß ein Tri-Natrium-Aluminat höchstens in einem so schmalen Bereich existieren kann, daß seine Darstellung zum mindesten sehr schwer gelingt.

Normalerweise erhält man also stets entweder ein Mono- oder ein Tetra-Natrium-Aluminat und das in der Literatur so viel zitierte Tri-Natrium-Aluminat existiert entweder überhaupt nicht oder ist mindestens sehr schwer zu erhalten. Es ist anzunehmen, daß überall da, wo über Tri-Natrium-Aluminat berichtet wird, tatsächlich das von mir einwandfrei sichergestellte Tetra-Natriumsalz vorlag.

Dem Versuch Nr. 21 kommt besondere Bedeutung zu, weil Fricke und Jucaitis das Tri-Natriumsalz als sehr wahrscheinlich durch die Analysenrestmethode nachgewiesen zu haben glaubten. Jucaitis selbst gibt in seiner späteren Arbeit sogar direkte Analysen mit der Natriumzahl 3,10 und 3,34.

Zur Erklärung dieser abweichenden Ergebnisse ist anzuführen, daß möglicherweise wie bei meinem Versuch Nr. 21 Gemische vorlagen. Zum andern erscheint mir die Analyse selbst wenig maßgeblich zu sein, da der Wassergehalt außerordentlich schwankend gefunden wurde und keineswegs mit dem von mir sichergestellten übereinstimmt. Offenbar waren die von Jucaitis isolierten Natrium-Aluminate nicht genügend von Mutterlauge befreit. Besonders deutlich erkennbar ist das an den Präparaten von Jucaitis, die eine Natriumzahl über 4,0 aufweisen, also meiner Tetra-Verbindung entsprechen, deren Wassergehalt aber stark abweicht. Nach meiner Erfahrung bekommt man brauchbare Analysen nur aus Präparaten, deren Kristallisation in Bewegung durchgeführt wurde. Die harten Krusten, die man sonst erhält, sind nicht hinreichend von Mutterlauge zu befreien.

Es muß immerhin eigenartig erscheinen, daß beim Versuch 21 bei 22° ein Gemisch erhalten wurde, während bei 26° einerseits (Versuch Nr. 20) und 18° andererseits (Versuch Nr. 7) die reine Tetra-Verbindung sich abscheidet.

Indes wurde bei Versuchen zwischen 30° und 40° mehrfach mikroskopisch festgestellt, daß zuerst kleine Mengen von Tetra-Aluminaten auskristallisierten, die dann im Lauf von Tagen verschwanden. Dafür war dann reichlich reines Mono-Aluminat abgeschieden, wie Analyse und Mikroskop zeigten.

Somit ist grundsätzlich die Möglichkeit der Abscheidungen eines metastabilen Bodenkörpers gegeben, der aber im allgemeinen sich ziemlich rasch und vollständig in die bei den Versuchsbedingungen stabile Verbindung umwandelt.

In der Nähe der Grenztemperatur Mono-Aluminat gegen Tetra ist nun sehr wahrscheinlich die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering. So wurde beobachtet, daß ein Gemisch von Mono und Tetra sieben Tage lang nebeneinander als solches bestehen blieb.

Eine Wiederholung von Versuch 20 bei 26° ergab bei 3tägiger Kristallisationsdauer fast ausschließlich Tetra-Aluminat. Nach sieben Tagen war die Umwandlung nach Mono so weit fortgeschritten, daß diese letztere Verbindung überwiegend vorlag.

Somit muß sehr wahrscheinlich der Bodenkörper von Versuch 20 (bei 26°) als metastabil betrachtet werden.

Bei Versuch 21 liegt dann ein Gemisch vor und zwar überwiegend Tetra und erst bei 18° ist die Tetra-Verbindung tatsächlich die stabile Phase. Daß bei Nr. 21 ein Gemisch vorliegt, ist auch aus dem Wassergehalt, der gefunden wurde, erkennbar. Er läßt sich nämlich additiv errechnen unter der Annahme eines Gemisches von Mono- und Tetra-Aluminat.

So gibt beispielsweise ein Gemisch aus 7 Mol Tetra (mit 4,3 Na und 6,8 H_2O auf 1 Al) und 1,5 Mol Mono (mit 1,1 Na und 1,5 H_2O), rechnerisch 5,8 Mol H_2O auf 1 Al, während bei Nr. 21 5,6 Mol H_2O gefunden wurden.

Es ist wenig wahrscheinlich, daß der Wassergehalt eines Tri-Natrium-Aluminats gewissermaßen aus Mono und Tetra errechnet werden kann.

Abschließend ergibt sich, daß in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur nur Mono- oder Tetra-Natrium-Aluminate als gesicherte Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Die Abgrenzung von Temperatur und Konzentration wird dadurch erschwert, daß metastabile Primärkristallisationen möglich sind, die vor allem in der Nähe der Grenztemperatur der beiden Verbindungen sich entweder überhaupt nicht oder mindestens sehr langsam in die stabile Phase umwandeln.

Mono-Kalium-Aluminate.

Nach den Untersuchungen von Fricke und Jucaitis existiert nur ein Kaliumaluminat von der Bruttozusammensetzung $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$. Man erhält es in kristalliner Form aus sehr konzentrierter Kalilauge.

Nach den von mir durchgeführten Versuchen ist die beste Konzentration für die Darstellung 175—200 g KOH auf 100 ccm Wasser. In dieser hochkonzentrierten Lauge wurden 20 g $Al(OH)_3$ gelöst und die erkaltete Lösung bei 18° zur Kristallisation gebracht. Mit steigender KOH-Konzentration wird die Ausbeute an kristallisiertem Kalium-Aluminat größer, schließlich erhält man KOH als Bodenkörper.

Indes wurde beobachtet, daß unter bestimmten Bedingungen die Löslichkeit von Tonerde in Lauge erst absinkt, dann aber wieder ansteigt. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß ein Kalium-Aluminat existieren muß, das mehr als 1 K auf 1 Al enthält.

In mehreren Versuchen wurde das von den oben genannten Autoren schon beschriebene Kalium-Aluminat erneut dargestellt, vor allem, um später damit eine stufenweise Entwässerung bei steigender Temperatur durchzuführen.

Tabelle 5.

Bodenkörper

Nr.	Ansatz	Zeit (Tage)	Temp.	% Al_2O_3	% K_2O	% H_2O	Al : K : H_2O
22.	200 g KOH 100 g H_2O 20 g $Al(OH)_3$	1	18°	38,92	35,50	27,14	1 : 0,99 : 1,98
23.	wie 22	1	18°	39,32	37,74	21,65	1 : 1,04 : 1,56
24.	175 g KOH 100 g H_2O 20 g $Al(OH)_3$	1	18°	39,63	37,26	23,0	1 : 0,99 : 1,63
25.	wie 24	1	18°	38,87	37,55	23,92	1 : 1,04 : 1,73

Die Versuche Nr. 22—25 bestätigen die schon von Jucaitis gegebene Formel des Mono-Kalium-Aluminats: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$.

Entwässerungsversuche und Konstitution der Alkali-Aluminate.

Entwässerung über konzentrierte Schwefelsäure.

Das Mono-Natrium- und Mono-Kalium-Aluminat gibt über Schwefelsäure nur geringe Mengen von anhaftendem Wasser ab und zwar etwa 2%, entsprechend 0,10—0,15 Mol H_2O. Es handelt sich dabei lediglich um eine weitere Trocknung der Präparate. Dagegen zeigte die Entwässerung am Tetra-Aluminat über konzentrierter Schwefelsäure einen sehr charakteristischen Verlauf. Die Versuche wurden mit den Präparaten Nr. 1, 2 und 5 durchgeführt. Sie sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6 (Mol H_2O auf 1 Al).

Nr.	Al : Na	Mol H_2O vorher	Mol H_2O nachher	Mol H_2O abgegeben
1.	1 : 4,31	6,95	4,82	2,13
2.	1 : 4,22	8,84	4,60	2,24
5.	1 : 4,36	6,73	4,84	1,9

Übereinstimmend wurden von sämtlichen 3 Präparaten über Schwefelsäure rund 2 Moleküle H_2O abgegeben. Von den insgesamt vorhandenen 6,5 Mol H_2O sind also 2 Mol auf 1 Al leicht entfernbar, es bleiben daher 4,5 Mol zurück, von denen 3,5 als Hydroxylgruppen und 1 Mol H_2O als Aquomolekül im Komplex vorliegen müssen. Dadurch wird die schon oben S. 12 gegebene Konstitutionsformel des Tetra-Natrium-Aluminats bewiesen. Das Aluminium zeigt im Tetra-Natrium-Aluminat die Koordinatszahl 8. Auf die Analogie mit der entsprechenden Chrom- und Eisenverbindung wurde schon oben verwiesen.

Thermische Stufenentwässerung.

Arbeitsmethode:

Eine abgewogene Menge der Substanz wurde in einem Goldschiffchen im Rohr bei verschiedenen Temperaturen jeweils so lange belassen, bis praktisch bei der jeweils eingestellten Temperatur Gewichtskonstanz erreicht war. Durch das Verbrennungsrohr wurde gleichzeitig ein trockener und von CO_2 befreiter Luftstrom geleitet. Die Bestimmung des jeweils abgegebenen Wassers wurde durch Wägung des Goldschiffchens selbst festgestellt. Dabei mußte das Goldschiffchen aus dem Verbrennungsrohr immer sofort in ein Schweinchen gebracht werden.

Es wurde darauf geachtet, daß das Schiffchen samt Schweinchen stets auf Zimmertemperatur abgekühlt war und in dem mit Schliff versehenen

Schweinchen stets normaler Druck herrschte. Die Beheizung des Verbrennungsrohrs erfolgte durch einen elektrischen Röhrenofen mit automatischer Temperaturregelung.

Bei den oft über viele Stunden sich erstreckenden Versuchen, erhält man bessere Wasserwerte, wenn man nicht das vorgelegte Chlor-Kalziumrohr auswägt, sondern den Gewichtsverlust des Schiffchens bestimmt. Die Temperatur wurde immer erst dann gesteigert, wenn bei der vorhergehenden Temperatur innerhalb eines größeren Zeitraumes kein Wasser mehr abgegeben wurde.

Die stufenweise Entwässerung wurde mit dem Mono-Natrium- und Mono-Kalium-Aluminat durchgeführt und zwar mit der Absicht, auf diesem Weg nähere Aufschlüsse über die Bindung des Wassers zu erhalten. In den fraglichen Verbindungen kann das Wasser entweder als Kristallwasser oder als Hydroxyl an Al oder auch Na gebunden sein.

Stufenentwässerung von Mono-Natrium-Aluminat.

Verwendet wurden 1,2610 g von Präparat Nr. 11 mit

$$Al : Na : H_2O = 1 : 1{,}156 : 1{,}517.$$

Wassergehalt: 24,61% H_2O bei der genannten Einwage, entsprechend 0,3104 g. Der Gang der Stufenentwässerung ist in Tabelle 7 wiedergegeben

Tabelle 7.

Stufenentwässerung.

°C	Zeit Std.	Gesamt-Wasserverlust g	%	Mol H_2O
50	1½	0,0122	0,97	
50	1	0,0160	1,27	
50	½	0,0160	1,27	0,080
80	1½	0,0224	1,79	
80	1	0,0244	1,94	0,122
100	1½	0,0260	2,05	0,129
110	4	0,1015	8,04	
110	4½	0,1588	12,60	
110	3	0,1750	13,88	
110	3	0,2134	16,92	
110	4	0,2454	19,46	
110	1½	0,2472	19,60	1,236
140	1½	0,2634	20,89	
140	1	0,2660	21,11	1,330
160	1	0,2720	21,63	
160	1	0,2730	21,65	1,365
200	1	0,2760	21,89	1,380
240	1	0,2760	21,89	
280	2	0,2824	22,40	
280	1	0,2836	22,48	1,418
350	1	0,2865	22,72	1,433
m/$K_2Cr_2O_7$		0,3026	24,00	1,513

Faßt man das Ergebnis dieser ersten Stufenentwässerung zusammen, so ergibt sich folgende Bilanz:

Gesamt H_2O:	1,52 Mol	
Anhaftendes H_2O bei	50°—100°	abgegeben 0,13 Mol
bei	110°	abgegeben 1,10 Mol
zwischen	110°—200°	abgegeben 0,14 Mol
über	200°	abgegeben 0,13 Mol
zusammen		1,50 Mol

Der Verlauf der Entwässerung läßt keine besonderen Stufen erkennen; vielmehr geht schon bei 110° der weitaus größte Teil des gesamten Wassers weg. Wie so häufig bei Entwässerungen dieser Art, wird dann ein kleinerer Teil des Wassers allmählich bei steigender Temperatur abgegeben. Die Anteile Wasser in Mol, um die es sich hier handelt, sind indes so gering, daß keinerlei Rückschluß auf eine gesonderte Bindung dieser Anteile Wasser zulässig erscheint. Die thermische Stufenentwässerung des Mono-Natrium-Aluminats ergibt also hinsichtlich der Konstitution keine zufriedenstellende Aufklärung.

Stufenentwässerung von Mono-Kalium-Aluminat.

Vorversuch:

Verwendet wurde Präparat Nr. 25 mit dem Verhältnis

$$Al : K : H_2O = 1 : 1{,}04 : 1{,}73.$$

Über die Abgabe der insgesamt vorhandenen 1,73 Mol gibt Tabelle 8 Aufschluß.

Tabelle 8.

Temp.	abgegeben Mol H_2O	insgesamt Mol H_2O	noch im Salz Mol H_2O
bei 120	1,16	1,16	0,57
bei 225	0,05	1,21	0,52
bei 325	0,38	1,59	0,14
bei 430	0,17	1,76	—

Diese erste orientierende Entwässerung ergibt, daß 1 Mol H_2O sehr leicht abgegeben wird und andererseits ½ Mol H_2O ziemlich fest gebunden sein muß, das erst bei einer Temperatur über 225° allmählich und erst bei erheblich gesteigerter Temperatur vollständig abgegeben wird.

Die Versuche wurden auch hier so durchgeführt, daß jeweils bei der angegebenen Temperatur so lange das Schiffchen mit Inhalt belassen wurde, bis praktisch Gewichtskonstanz innerhalb eines Zeitraumes von 1—2 Stunden erreicht war. Zur genauen Feststellung der Verhältnisse wurde ein zweiter Versuch durchgeführt, dessen Ergebnis in Tabelle 9 wiedergegeben wird.

Tabelle 9.

Temp.	abgegeben Mol H_2O	insgesamt Mol H_2O	noch im Salz Mol H_2O
bei 105—110	1,14	1,14	0,59
bei 170—180	0,04	1,18	0,05
bei 250	0,05	1,23	0,50
bei 280	0,35	1,58	0,15
bei 325	0,01	1,59	0,14
bei 400	0,09	1,68	0,05
mit $K_2Cr_2O_7$	0,05	1,73	—

Tabelle 9 bestätigt und erweitert die Ergebnisse des Vorversuchs (Tabelle 8).

Bei 110° wird ein Mol H_2O abgegeben, während wiederum ½ Mol H_2O erst bei wesentlich erhöhter Temperatur abgespalten wird. Bis 250° sind insgesamt 1,23 Mol H_2O entfernt. Im Salz ist noch genau ½ Mol H_2O enthalten. Von diesem halben Mol H_2O gehen rund 75% bei 280° weg; der Rest langsam zwischen 280° und 400°.

Diese Abspaltung von ½ Mol H_2O, die sich bis zur völligen Entwässerung über einen größeren Temperaturbereich (von 280° bis 400°) erstreckt, zeigt deutlich, daß es sich hier nicht um eine einfache Abgabe von Wasser handelt, das als Wassermolekül in der Verbindung vorliegt; vielmehr handelt es sich dabei um eine Reaktion, die zunächst recht lebhaft einsetzt, bis zur quantitativen Durchführung aber längere Zeit und immer weitergehende Temperaturerhöhung erfordert. Die Reaktion, um die es sich hier handelt, entspricht der Bildung von wasserfreiem Kalium-Aluminat aus KOH und Al_2O_3 nach:

$$Al_2O_3 + 2\,KOH = 2\,K\,AlO_2 + H_2O$$

Schließlich wurde noch eine dritte thermische Stufenentwässerung des Mono-Kalium-Aluminats durchgeführt mit demselben Präparat wie bei den beiden vorangehenden Versuchen (Einwage: 0,7384 g, Substanz mit 0,1767 g H_2O).

Bei diesem letzten Versuch wurde die Zeit, nach der jeweils das Schiffchen ausgewogen, also der Wasserverlust bestimmt wurde, ziemlich gleich gehalten. Vor allem bei den niedrigen Temperaturen bis 240° (2 bis 2½ Stunden). Das Ergebnis dieser dritten Versuchsreihe bringt Tabelle 10.

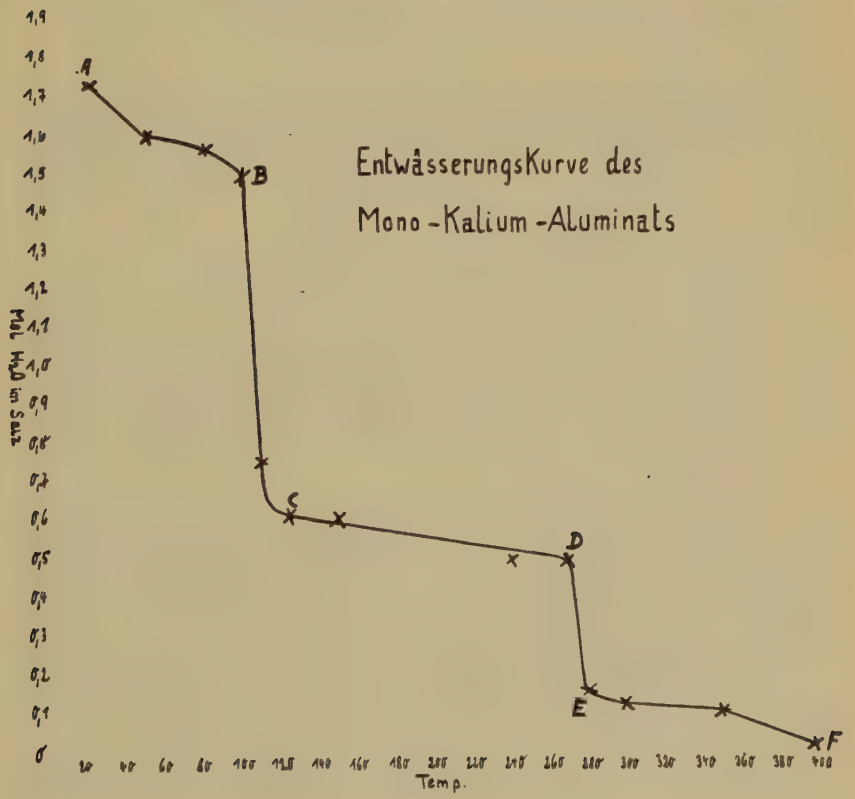
Tabelle 10.

Temp. in C.	Stunden	Wasserverlust g	Mol H_2O	Mol H_2O Gesamt	Mol H_2O im Salz
50	2	0,0106	0,10	0,10	1,63
50	2	0,0121	0,02	0,12	1,61
80	2	0,0168			
80	2	0,0168	0,04	0,16	1,57
100	2	0,0236			
100	2	0,0236	0,07	0,23	1,50
110	4	0,0886			
110	2	0,0970			
110	1	0,0988	0,74	0,97	0,76
125	2½	0,1086			
125	1	0,1122			
125	2	0,1134	0,14	1,11	0,62
150	2	0,1140	0,01	1,12	0,61
240	2	0,1240			
240	2½	0,1240	0,10	1,22	0,51
270	1	0,1240	0,00	1,22	0,51
280	1	0,1330			
280	2	0,1526			
280	1	0,1571			
280	1	0,1592			
280	1	0,1592	0,34	1,56	0,17
300	1	0,1616			
300	1	0,1616	0,03	1,59	0,14
350	1	0,1640	0,02	1,61	0,12
400	1	0,1736	0,09	1,70	0,03
$K_2Cr_2O_7$		0,1776	0,04	1,74	

Wiederum zeigt Tabelle 10, daß 1 Mol H_2O sehr leicht abgegeben wird und zwar praktisch vollständig bis zu einer Temperatur von 125°. Zwischen 125° und 270° werden nur 0,11 Mol H_2O abgegeben, die zweifellos noch als letzte erschwerte Abgabe von 1 Mol H_2O (+ Feuchtigkeitsgehalt des Präparats) anzusehen sind. Bei 280° erst wird wieder mehr Wasser abgegeben, nämlich 0,34 Mol. Die letzten Reste Wasser werden dann wiederum zwischen 300° und 400° langsam abgespalten, entsprechend der quantitativen Umsetzung nach der oben angeführten Reaktion.

Sehr deutlich und übersichtlich läßt die graphische Darstellung der letzten Stufenentwässerung in Figur I die Verhältnisse übersehen.

Die Kurve zeigt 4 scharfe Knickpunkte. Zwischen 50° und 100° (A B) wird das anhaftende Wasser abgegeben, d. h. das Präparat restlos getrocknet. Die Strecke B C der Kurve entspricht der Abgabe von 1 Mol H_2O bei 110° und 125°. Von C nach D läuft die Kurve der X-Achse nahezu parallel (Temperatur zwischen 125° und 270°). Es wird lediglich ein kleiner Rest Wasser noch abgegeben, sodaß bei D noch genau 0,51 Mol H_2O im Salz enthalten sind. Von diesen 0,5 H_2O wird der größere Teil bei 280° abgegeben in dem Kurventeil D E und schließlich längs dem Kurventeil E F sehr allmählich zwischen den Temperaturen 280° bis 400° der letzte Rest. Dieser vierte Knickpunkt E ist lediglich so zu deuten, daß eben die Abgabe des letzten halben Moleküls Wasser bei der Temperatur von 280° nicht vollständig erfolgt, weil die diese Wasserabgabe bedingende Reaktion unvollständig verläuft und erst zwischen E und F über einen großen Bereich von Temperatur (und Zeit) zu Ende geführt werden kann.



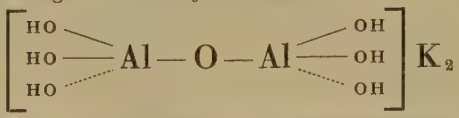
Konstitution der Alkali-Aluminate.

Die Konstitutionsformel des Mono-Kalium-Aluminats muß der bei den Entwässerungsversuchen sichergestellten Tatsache gerecht werden, daß ein Molekül Wasser leicht und ½ Molekül Wasser schwerer, d. h. bei erhöhter Temperatur und vollständig erst bei weiterer laufender Temperaturerhöhung, abgespalten wird.

Da für eine Formulierung der Verbindung als reines Hydroxosalz der Wassergehalt nicht ausreicht, kommt nur noch eine Formulierung als einfaches Hydrat des Kaliumsalzes der Meta-Aluminiumsäure in Frage:

$$O = Al - OK \cdot 1\tfrac{1}{2}\, H_2O$$

oder die Formulierung als Oxo-Hydroxosalz:



Die Formel I erklärt in keiner Weise das unterschiedliche Verhalten in der Abgabe des Wassers. Sie ist daher in keiner Weise befriedigend.

Dagegen fordert Formel II geradezu ein entsprechendes Verhalten des Wassers. Das Mono-Kalium-Aluminat muß daher als ein Oxo-Hydroxosalz aufgefaßt werden.

Bei der Entwässerung wird erst etwas Feuchtigkeit abgegeben, dann geht die Komponente $(HO)_2Al - O - Al(OH)_2$ in wasserfreies Al_2O_3 über und zwar schon bei 110° und 130°. Die Substanz besteht daher zwischen 130° und 270° aus einem Gemisch von KOH und Al_2O_3. Bei Temperaturen über 270° reagiert KOH mit Al_2O_3 zu $KAlO_2$ unter gleichzeitiger Wasserabgabe. Die Reaktion wird erst vollständig und damit auch die Entwässerung bei einer Temperatursteigerung bis etwa 400°.

Das experimentelle Ergebnis und die hier vorgebrachte Deutung entsprechen den bei der Entwässerung anderer Hydroxosalze von R. Scholder und Mitarbeitern gemachten Erfahrungen.

Es bleibt noch übrig, zu der Auffassung von Jucaitis Stellung zu nehmen. Die von ihm in etwas anderer Weise durchgeführten Entwässerungsversuche zeigen trotzdem deutlich die Sonderstellung von ½ Molekül H_2O. Die Verbindung hatte nach vielstündiger Trocknung bei 130° noch 1,0 Mol H_2O auf 1 Al_2O_3. Von diesem 1,0 Mol wurde während 14 Stunden bei 210° nur 0,16 Mol H_2O abgegeben, erst bei 370° war das Kalium-Aluminat vollständig entwässert.

Die Erklärung für den etwas von meinem Ergebnis abweichenden Befund ist durch die lange Zeitdauer der Entwässerung bei den einzelnen Temperaturen gegeben. Die Reaktion zwischen KOH und Al_2O_3 wird, wenn auch sehr langsam, schon bei Temperaturen unter 280° verlaufen. Man kann sie also vielleicht in sehr langer Zeit schon bei 200° wenigstens teilweise realisieren. Somit stimmt tatsächlich der experimentelle Befund der Entwässerung von Jucaitis mit dem meinigen überein.

In keiner Weise dagegen die Erklärung! Jucaitis ist der Ansicht, daß eine Formulierung als Oxo-Hydroxosalz deshalb ausgeschlossen ist, weil die für diese Formulierung notwendige Komponente KOH keinesfalls bei 370° nach $K_2O + H_2O$ entwässert wird.

So richtig es ist, daß KOH bei dieser Temperatur nicht in K_2O übergeführt werden kann, so wird bei der Schlußfolgerung, daß die bei 370° total

erfolgte Entwässerung die Formulierung als Oxo-Hydroxosalz ausschließt, übersehen, daß die Entwässerung des KOH nach K_2O im Gang einer Reaktion erfolgt unter Bildung der neuen wasserfreien Verbindung $KAlO_2$, d. h. man kann durch Al_2O_3, wie durch zahlreiche andere Oxyde KOH entwässern. Dabei entsteht aber nicht etwa freies K_2O, sondern ein wasserfreies Kaliumsalz einer Sauerstoffsäure.

Die Bildung von $KAlO_2$ ist völlig analog der Bildung von beispielsweise K_2SiO_3 oder $NaFeO_2$ aus KOH, bzw. NaOH und SiO_2 bzw. Fe_2O_3.

Der Einwand von Jucaitis gegen die Formulierung als Oxo-Hydroxosalz ist daher nicht stichhaltig.

Bei der Frage nach der Konstitution des Natrium-Aluminats ist zunächst zu beachten, daß bei dieser Verbindung auf 1 Aluminium noch weniger Wasser kommt als beim Kaliumsalz, nämlich 1,25 oder 1,33 Mol H_2O.

Beim Kaliumsalz gelang es durch Waschen mit Alkohol, ein recht reines Salz zu bekommen, das vor allem eine einwandfreie Festlegung des Wassergehaltes zuließ. Nr. 25 wurde mit Alkohol gewaschen und ergab nach dem Trocknen:

41,22% Al_2O_3
37,04% K_2O
21,96% H_2O
0,32% CO_2

$$Al : K : H_2O = 1 : 0{,}973 : 1{,}51$$

Ein entsprechender Versuch durch Waschen mit Alkohol, ein von natriumhydroxydfreies Mono-Natrium-Aluminat zu erhalten, führt nicht ganz zum Ziel. Präparat Nr. 11 ergab nach dem Waschen mit Alkohol:

24,63% Al
22,20% Na
23,03% H_2O
0,96% CO_2

$$Al : Na : H_2O = 1 : 1{,}062 : 1{,}392$$

Auf Grund der Wasserverhältniszahl des mit Alkohol gewaschenen Natrium-Aluminats kann wiederum nicht sicher entschieden werden, ob dieses mit $1\frac{1}{4}$ oder $1\frac{1}{3}$ Mol H_2O auf 1 Al zu formulieren ist.

Die durchgeführte Stufenentwässerung läßt keinerlei Schlüsse über die Wasserverbindung zu, da tatsächlich das Wasser fast vollständig bei relativ niederer Temperatur, nämlich 110°, abgegeben wird. Jucaitis vertritt daher nicht ohne Grund die Auffassung, daß das Natrium-Mono-Aluminat als einfaches Meta-Aluminat

$$O = Al - ONa \cdot aq$$

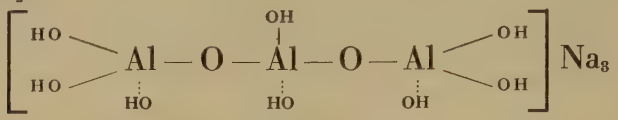
mit $1\frac{1}{2}$ bzw. $1\frac{1}{4}$ Mol Kristallwasser aufzufassen sei.

Demgegenüber kann immerhin geltend gemacht werden, daß vermutlich in Analogie zum Kaliumsalz doch auch bei der Natrium-Verbindung ein Oxo-Hydroxosalz vorliegt, bei dem jedoch die Totalentwässerung deshalb so leicht gelingt, weil das komplexgebundene NaOH bei sehr viel niederer Temperatur mit Al_2O_3 bzw. AlOOH reagiert, so daß auf Grund einer solchen Reaktion austretende Wasser hinsichtlich der Temperatur nicht mehr unterschieden werden kann von dem Wasser, das infolge Enthydratisierung der Hydroxydgruppen von Al frei wird.

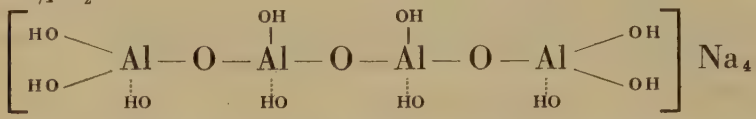
Für das Mono-Natrium-Aluminat als Oxo-Hydroxosalz kommt in jedem Falle eine etwas kompliziertere Formulierung in Frage als für das Mono-Kaliumsalz, nämlich je nach dem, ob man $1\frac{1}{4}$ oder $1\frac{1}{3}$ Mol H_2O auf 1 Al

für richtig hält, eine Kette mit 3 bzw. 4 Al Atomen. Man kann dabei an eine gewisse Analogie zu Polyboraten und auch Polysilikaten denken. Nachfolgend wird eine mögliche Konstitutionsformel für $1\frac{1}{3}$ bzw. $1\frac{1}{4}$ Mol H_2O gegeben.

mit $1\frac{1}{3}$ H_2O:



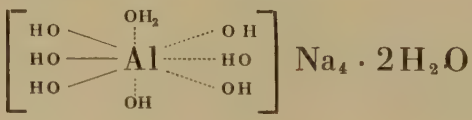
mit $1\frac{1}{4}$ H_2O:



Das Tetra-Natrium-Aluminat unterscheidet sich konstitutionell grundsätzlich von den Mono-Alkaliverbindungen dadurch, daß der Wassergehalt für eine Formulierung als Hydroxosalz mehr als ausreichend ist.

Von den $6\frac{1}{2}$ Mol H_2O, die das Salz enthält, werden bei der Formulierung als reines Hydroxosalz nur $3\frac{1}{2}$ Mol H_2O in Anspruch genommen. Über die Verteilung der drei anderen Moleküle Wasser wurde schon an anderer Stelle gesprochen. Das Tetra-Natrium-Aluminat ist ein Tetra-Hydroxo-Mono-Aquo-Aluminat und findet seine Analogie in dem entsprechenden Chromit und Ferit.

Es darf noch darauf verwiesen werden, daß die klassische Auffassung der Alkali-Aluminate die Bindung von 4 Atomen Natrium überhaupt nicht zuläßt. Schon die Tatsache des Tetrasalzes fordert unbedingt eine komplexchemische Formulierung:



Über Barium-Aluminate.

Literaturübersicht.

Auf thermischem Wege erhält man nach W. Pukall (Silikatzeitschrift 2 (1914) 94) die drei Verbindungen $BaO \cdot Al_2O_3$; $2\,BaO \cdot Al_2O_3$ und $3BaO \cdot Al_2O_3$.

Die Darstellung von Barium-Aluminat aus wäßriger Lösung kann auf verschiedene Weise erfolgen:

entweder durch Einwirkung von Barytlösung auf metallisches Aluminium, oder durch Umsetzung einer Barytlösung mit Aluminiumhydroxyd,

oder schließlich durch Fällung einer Alkali-Aluminatslösung durch Zusatz von Bariumionen.

Untersuchungen über die festen Phasen im System $BaO/Al_2O_3/H_2O$ von Malquori (Gazetta chimica 56 (1926) 51) bei einer Temperatur von 20° ergaben als Bodenkörper mit steigender BaO-Konzentration:

$Al_2O_3 \cdot XH_2O$
$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$
$2\,BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5\,H_2O$
$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$

Man vermißt sofort als Bodenkörper eine Verbindung mit dem Verhältnis $Al_2O_3 : BaO = 1 : 3$.

Die Verbindung $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ (oben mit $6\,H_2O$ angegeben) wurde von E. T. Allen und H. F. Rogers (American chemical Journal 24 (1900) 312) durch Einwirkung kalter gesättigter Barytlösung auf metallisches Aluminium in amorpher Form erhalten. Nach derselben Arbeitsmethode wurde von denselben Autoren auch das Dibarium-Aluminat dargestellt (Einwirkung siedender, konzentrierter Barytlösung auf Aluminium). Die Verbindung wird grob kristallin erhalten.

Nach einer älteren Angabe von E. Beckmann (Journal für praktische Chemie (II) 26 (1882) 398) erhält man dieselbe Verbindung durch Kochen überschüssiger Barytlösung mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd.

Läßt man nach E. Beckmann (l. c. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 14 (1881) 2151) auf dieses Dibarium-Aluminat siedende, sehr konzentrierte Barytlösung unter gleichzeitigem Einkochen einwirken, so bekommt man das als Bodenkörper bei 20° nicht angegebene Tribarium-Aluminat von der Zusammensetzung $3\,BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7{,}5$ und 11 Mol H_2O.

Versuche zur Darstellung von Barium-Aluminat durch Fällung von alkalischer Aluminatlösung mit Baryt.

Eine erste Versuchsreihe wurde mit steigender Konzentration der Aluminatlösung an NaOH bei sonst gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Es wurden 4 NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt:

1. 15,5%ige Lauge
2. 23,7%ige Lauge
3. 28,5%ige Lauge
4. 34,4%ige Lauge

In jeder dieser Lösungen wurden 18 g $Al(OH)_3$ siedend gelöst und die heiße filtrierte Aluminatlösung mit je 16 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ in 30 cm³ Wasser heiß gefällt. In allen 4 Lösungen trat sofort ein feiner kristalliner Niederschlag auf, der unter dem Mikroskop stets einheitlich erschien.

Der Bodenkörper wurde nicht gewaschen, sondern im leeren Exsiccator von der Mutterlauge befreit. Die Zusammensetzung der Bodenkörper ist in Tabelle 11 unter Nr. B_1—B_4 angegeben.

Analysen-Methode: Aus der Lösung des Aluminats in Salzsäure wurde zuerst $Al(OH)_3$ durch Ammoniak gefällt, dann wurde Amonsulfat zugegeben und anschließend wiederum schwach angesäuert. $BaSO_4$ wird abfiltriert. Im Filtrat wird Aluminium erneut mit Ammoniak gefällt und schließlich im Filtrat von $Al(OH)_3$ das Alkali bestimmt. Die Bestimmung von Wasser und Kohlendioxyd erfolgt nach dem bei den Alkali-Aluminaten angegebenen Verfahren.

Ergebnis: Die Versuche B_2, B_3, B_4 ergeben eindeutig, daß ein Tri-barium-Aluminat durch Fällung einer heißen Aluminatlösung mit Baryt dargestellt werden kann. Sie zeigen gleichzeitig, daß die Versuchsbedingungen hierfür genau abgegrenzt werden müssen. Aus verdünnterer Lauge wurde in Versuch B_1 das Verhältnis Al : Ba = 1 : 0,83 gefunden, vermutlich lag ein Gemisch von Mono und Tri-Barium-Aluminat vor. Andererseits ergab B_1 immerhin schon einen Ba-wert, der für ein Tri-Barium-Aluminat etwas zu hoch liegt.

Mit dem Analysenergebnis steht die Beobachtung im Mikroskop, daß alle vier Fällungen scheinbar einheitlich waren, nicht ganz in Übereinstimmung.

Für das Tribarium-Aluminat ergibt sich als wahrscheinlichste Formulierung: $[Al(OH)_6]\,Ba_{1,5} \cdot XH_2O$.

Offenbar existieren verschiedene Hydrate der Verbindung (vergl. B_2 und B_3).

Die Zusammensetzung dieses Aluminats ist insofern bemerkenswert, als hier beim Barium nun plötzlich der Typus auftritt, den ich beim Natrium-Aluminat vergeblich gesucht hatte. Dem dargestellten Barium-Aluminat entspricht das bisher nicht dargestellte Tri-Natrium-Aluminat.

Auch hier besteht eine Analogie zu den Chromiten. Vom dreiwertigen Chrom konnte zwar ein Tri-Natrium-Chromit erhalten werden, jedoch nur in einem sehr schmalen Bereich von Temperatur und Konzentration; sonst wurde stets ein Natrium-Chromit mit 4—5 Na auf 1 Cr erhalten. Dagegen konnten die Verbindungen $[Cr(OH)_6]\,Ba_{1,5}$ und $[Cr(OH)_6]\,Sr_{1,5}$ leicht und rein dargestellt werden (vergl. R. Scholder und R. Pätsch, Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 220 (1934) 411).

Die weiteren Fällungsversuche mit Baryt wurden mit Alkali-Aluminat-Lösungen ausgeführt, die den Lösungen entsprachen, aus denen beim Abkühlen Natrium- bzw. Kalium-Aluminat auskristallisierte.

So wurde eine Lösung von 100 g NaOH in 100 ccm Wasser + 25 g $Al(OH)_3$ nach der Filtration heiß mit einer Lösung von 20 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ in 40 cm^3 Wasser gefällt (Verhältnis im Ansatz Al : Ba etwa 1 : 0,20).

Es wurden zwei völlig gleichartige Fällungen durchgeführt (B_5 und B_6 in Tabelle 11). Trotzdem zeigen die beiden Bodenkörper im Verhältnis Al : Ba eine nicht zu vernachlässigende Differenz, ohne daß das mikroskopische Bild zwei Kristallarten hätte erkennen lassen. Das Verhältnis Al : Ba entspricht bei B_5 wiederum dem Tri-Barium-Aluminat (vergl. B_2 und B_3), während bei B_6 die Ba-Verhältniszahl nicht unerheblich unter 1,5 liegt. Es ist möglich, daß eine Mischkristallreihe von einem Dibarium-Aluminat nach dem Tribarium-Aluminat existiert.

In einem weiteren Versuch (B_7) wurde das Verhältnis Al : Ba im Ansatz derart geändert, daß auf 1 Al 1 $Ba(OH)_2$ zugegeben wurde (angewandt 110 g NaOH, 100 g H_2O, 8 g $Al(OH)_3$, 32 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ in 60 cm^3 Wasser).

Die Ausbeute der Fällung war gegenüber den vorhergehenden Ansätzen gesteigert, Kristallform und Größe der Kristalle dieselbe. Die Analyse des Bodenkörpers stimmt weitgehend mit B_2, B_3 und B_5 überein; es ist wiederum Tribarium-Aluminat.

Eine weitere Fällung wurde in einer heißen Aluminatlösung aus 110 g NaOH, 100 g H_2O und 13 g $AlOH_3$ mit einer Lösung von 40 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 60 cm^3 H_2O durchgeführt.

Es fällt wiederum Tribarium-Aluminat aus in gut ausgeprägter, körniger Kristallform. Die Verbindung ist praktisch chlorfrei.

Schließlich wurden noch zwei verdünntere Aluminatlösungen mit Baryt in der Hitze gefällt (angewandt 200 g H_2O, 150 g NaOH, 10 g $AlOH_3$ und 20 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ in 40 cm^3 Wasser). Die Fällungen bestanden aus gut ausgebildeten Kristallen und ergaben trotz gleichartiger Durchführung abweichende Verhältniszahlen für Al: Ba, nämlich bei B_9 1 : 1,93, bei B_{10} 1 : 1,79. Also eine Bariumverhältniszahl, die zwischen einem Tri- und Tetra-Barium-Aluminat liegt (Verhältnis Al: Ba im Ansatz = 1 : 0,50).

Nimmt man an Stelle einer Natrium-Aluminatlösung eine Kalium-Aluminatlösung (175 g KOH, 100 cm^3 Wasser, 8 g $AlOH_3$) und fällt mit Baryt in der Hitze, so erhält man (B_{11}) Al: Ba = 1 : 1,39, bei Zimmertemperatur (B_{12}) 1 : 1,43; also wiederum ein allerdings nicht ganz einheitliches Tribarium-Aluminat.

Mono-Barium-Aluminat.

Das in der Literatur beschriebene Mono-Barium-Aluminat kann auch durch doppelte Umsetzung von im Wasser gelösten Mono-Natrium-Aluminat (1,5 g von Präparat Nr. 10 in 100 cm^3 Wasser) mit Barytlösung (10 g $Ba(OH)_2\,8\,H_2O$ in 20 cm^3 Wasser) dargestellt werden. Bei einer Mischung erhält man eine nur schwach getrübte Lösung. Das klare Filtrat wird tropfenweise so lange mit Alkohol versetzt, bis eine Trübung entsteht.

Die nochmals filtrierte Lösung blieb über Nacht stehen und schied eine nadelförmige Kristallisation mit nachfolgender Zusammensetzung ab:

Al_2O_3	26,31%
BaO	40,12%
Na_2O	0,99%
H_2O	32,84%
CO_2	0,19%
zusammen	100,45%

$$Al : Ba : Na : H_2O = 1 : 0{,}495 : 0{,}06 : 3{,}46.$$

Das so dargestellte Mono-Barium-Aluminat entspricht in seiner Zusammensetzung der in der Literatur angegebenen Verbindung

$$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O.$$

Man kann dieses Salz als Tetra-Hydroxo-Aluminat wie folgt formulieren: $[Al(OH)_4]\,Ba/_2 \cdot 1\,H_2O$.

Die von mir durchgeführten Versuche über die Herstellung von Barium-Aluminaten durch doppelte Umsetzung von Alkali-Aluminatlösung mit Bariumionen reichen zu einer völligen Klärung der Verhältnisse noch nicht aus. Sicher ist, daß man auf diesem Wege ein Mono-Barium- und ein Tribarium-Aluminat erhalten kann. Beim Tribarium-Aluminat $[Al(OH)_6]\,Ba_{1,5} \cdot xH_2O$ fällt auf, daß nur in einzelnen Fällen die nach der Theorie geforderte Ba-Verhältniszahl 1,5 gefunden wurde; meistens liegt die Bariumzahl etwas unter- oder auch oberhalb von 1,5 mit einer Abweichung, die außerhalb der analytischen Fehlergrenze liegt.

Als Erklärung für diese Abweichung gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Es ist denkbar, daß eine Mischkristallreihe von einem Dibarium-Aluminat über das Trisalz nach einem Tetrabarium-Aluminat besteht, wobei unter Umständen der koordinative Ausgleich durch Wassermoleküle erfolgt, d. h. an Stelle von Hydroxyl tritt H_2O.

Weiterhin ist zu beachten, daß der Natriumgehalt der Fällungen nicht ganz klein ist, es ist möglich, daß ein kleinerer Teil von Barium isomorph durch Natrium ersetzt wird.

Schließlich ist die einfachste Erklärung, daß leicht Gemische zweier Verbindungen ausfallen. Dagegen spricht jedoch das Kristallbild.

Konstitution.

Die Barium-Aluminate lassen auf Grund ihres Wassergehaltes eine Formulierung als Hydroxosalz ohne weiteres zu. Von anderen Autoren durchgeführte Entwässerungsversuche zeigen, daß sowohl beim Mono-Barium-Aluminat wie beim Dibarium-Aluminat (e. Beckmann l. c.) ausgesprochen stufenweise Wasserabgabe in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte und daß soviel Mol H_2O erst bei Glühhitze abgegeben werden, als dem Gehalt der Verbindung an $Ba(OH)_2$ entspricht. So verliert das Di-Aluminat nach Malquori ($2\,Bao \cdot Al_2O_3 \cdot 5\,H_2O$) die beiden letzten Mol H_2O erst bei 310°. Im Mono-Aluminat ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$) entweichen bei 110° etwa 3 Mol H_2O, bei 130°—120° noch je 1 Mol, das letzte Mol H_2O dagegen erst bei Glühhitze.

Versuch B_9 macht es wahrscheinlich, daß eine dem Tetra-Natrium-Aluminat entsprechende Ba-Verbindung, die bisher nirgends beschrieben wurde, existiert.

Tabelle 11.

Bariumaluminate.

Nr.	Ansatz ccm H_2O	g NaOH	g $Al(OH)_3$	g Baryt	t	Bodenkörper % Al_2O_3	% BaO	% Na_2O	% H_2O	% CO_2	Al : Ba : Na : H_2O : CO_2
B 1	vergl. Text					16,64	41,85	1,05	35,80	5,17	1 : 0,83 : 0,22 : 9 51 : 0,56
B 2						13,47	60,44	2,82	24,33	0,18	1 : 1 49 : 0,34 : 5 10 : 0,02
B 3						14,29	64,28	1,20	19,23	1,52	1 : 1,49 : 0,17 : 3,80 : 0,12
B 4						12,86	63,59	1,79	21,30	0,80	1 : 1,64 : 0,18 : 4,70 : 0,07
B 5	100 + 40	110	25	20	heiß	14,89	63,23	1,92	20,28	0,55	1 : 1,41 : 0,21 : 3,85 : 0,04
B 6	100 + 40	110	25	20	heiß	15,16	58,94	2,82	23,63	Spur	1 : 1,29 : 0,36 : 4,93 : —
B 7	100 + 60	110	8	32		14,92	65,07	1,29	19,32	0,32	1 : 1,45 : 0,14 : 3,66 : 0,03
B 8	100 + 60	110	13	40 $BaCl_2$		14,50	61,04	2,81	20,66	—	1 : 1,42 : 0,35 : 4,09 : —
B 9	200 + 40	150	10	20 Baryt	heiß	11,72	67,74	1,97	20,11	0,77	1 : 1,93 : 0,35 : 4,85 : 0,06
B 10	200 + 40	150	10	20 Baryt	heiß	12,25	57,99	2,15	19,46	0,87	1 : 1,73 : 0,29 : 4,45 : 0,07
B 11	100	175 KOH	8	20	heiß	13,42	55,97	4,81	26,21	0,63	1 : 1,39 : 0,39 : 5,53 : 0,05
B 12	100	175 KOH	8	20	20°	13,93	61,59	3,53	24,27	0,60	1 : 1,43 : 0,27 : 4,22 : 0,05

Zusammenfassung.

1. Es wird nachgewiesen, daß das bei den Versuchsbedingungen von Fricke und Jucaitis auskristallisierende, höhere Natrium-Aluminat nicht ein Tri-Natriumsalz ist, wie die Autoren annehmen, sondern ein Tetrasalz.
2. Die Konstitutionsformel dieses Tetra-Aluminats ist

$$[Al(OH)_7H_2O]\,Na_4 \cdot 2\,H_2O.$$

3. Das von Fricke und Jucaitis beschriebene Mono-Natrium-Aluminat wird bestätigt. Es ist indes möglich, daß auf 1 Al nicht 1,25, sondern 1,33 Mol H_2O kommen.
4. Versuche zur Darstellung von Tri-Natrium-Aluminat blieben erfolglos. Vielmehr konnte gezeigt werden, daß die Existenzbedingungen für Mono- und Tetra-Salz so nahe zusammen liegen, daß ein Tri-Natrium-Aluminat höchstens noch in einem ganz schmalen Existenzbereich beständig sein könnte.
5. Die Zusammensetzung des Mono-Kalium-Aluminats von Fricke wird bestätigt.
6. Es wurden Stufenentwässerungen der Alkali-Aluminate durchgeführt. Eine einwandfreie Auswertung der Ergebnisse hinsichtlich der Konstitution war nur beim Mono-Kalium-Aluminat möglich, dessen Konstitutionsformel dadurch mit ziemlicher Sicherheit festgelegt werden konnte.
7. Es wurden eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von Barium-Aluminaten durch doppelte Umsetzung von Alkali-Aluminat-Lösung mit Baryt durchgeführt. Sichergestellt wurden zwei Barium-Aluminate:

   Tri-Barium-Aluminat $3\,BaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ und

   Monobarium-Aluminat $[Al(OH)_4]\,Ba/_2 \cdot 1\,H_2O$.

Über die Konstitution des Glucoseanilids.

In der Literatur[1]) wird die Konstitutionsformel des Glucoseanilids (Glucoseanil) als noch nicht einwandfrei feststehend angenommen. Es wird offen gelassen, ob diese Verbindung als eine Schiffsche Base anzusehen ist, oder ob sie durch eine glucosidische Kondensation der Glucose mit Anilin entstanden sein kann. Die von mir durchgeführten Untersuchungen sollen mit dazu dienen, klar zu stellen, welche von den beiden Auffassungen über die Konstitution des Glucoseanilids die richtige ist. Während bei einigen früheren Arbeiten[2]) die Untersuchungen nicht geeignet waren, eine einwandfreie Klärung über den Charakter der Bindung des Glucoseanilids herbeizuführen, das Ergebnis der Versuche vielmehr beide Möglichkeiten frei ließ, wird in neueren Abhandlungen[3]) schon erkennbar, daß man sich bei der Festlegung der Konstitutionsformel für die mit der glucosidischen Bindung entscheiden muß. Das Gleiche zeigten auch meine Untersuchungen; jedoch ist es mir gelungen, auf anderem Wege als bisher zu dieser Überzeugung zu kommen.

Schiff[4]) hat in dem Jahre 1864 Verbindungen aus Anilin und aus Benzaldehyd dargestellt. Als einfachstes Beispiel hierfür und als Typus ähnlicher Verbindungen erwähne ich das Benzalanilin: $C_6H_5N = CHC_6H_5$.

Diese Verbindungen enthalten als charakterisierende Gruppe eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff (...C=N...). Sie werden nach ihrem Entdecker seither als Schiffsche Basen bezeichnet, obwohl Laurent und Gerhard[5]) schon im Jahre 1850 ähnliche Verbindungen hergestellt haben. Schiff[6]) hat im Verfolg seiner Arbeiten auch eine Verbindung aus Glucose und Anilin dargestellt, der er natürlich eine analoge Struktur zuschrieb, also:

---

[1]) Beilstein, Bd. 22, S. 229 (System Nr. 1604).

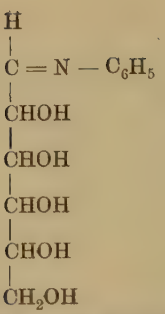
[2]) B. 4 (1871), 908. — A. 140 (1868), 123. — A. 154 (1870), 30. — J. pr. 37 (1888), 292. — B. 27 (1894), 1284. — J. pr. 50 (1894), 95.

[3]) Bioch. Ztg. 22 (1909), 360. — B. pharm. 31 (1921), 439. — J. chem. Soc. London 93 (1908), 95 und 1429. — J. chem. Soc. London 95 (1909), 1545.

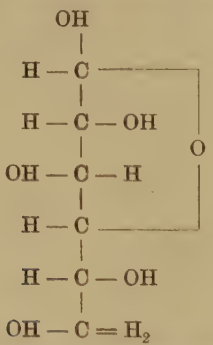
[4]) A. 131 (1864), 118.

[5]) Compt. rendu (1850), 117.

[6]) B. 4 (1871), 908. — A. 140 (1868), 123. — A. 154 (1870), 30. —



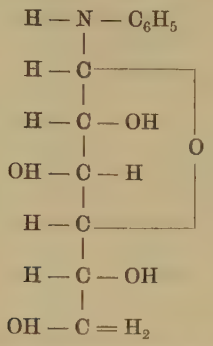
In seinen Ausführungen über Anilide und Toluide von Glucosen in den Jahren 1886 und 1888 kommt Sorokin[7]) auf das Glucoseanilid zurück. Er teilt eine bessere Darstellung dieser Verbindung aus einer alkoholischen Lösung mit. Um die Konstitution zu klären, studierte er die Einwirkung von verschiedenen organischen Verbindungen, anorganischen Basen und Säuren auf Glucoseanilid, sowie das spezifische Drehungsvermögen. Aus all diesen Untersuchungen fand er jedoch keinen genügenden Anhaltspunkt für die Festlegung einer geeigneten Formel. Es gelang ihm auch nicht, trotzdem er einmal auf das Anilid Essigsäureanhydrid und ein anderes Mal Acetylchlorid einwirken ließ, ein Acetylierungsprodukt darzustellen. Lediglich aus theoretischen Betrachtungen kommt Sorokin zu einer Aufstellung einer neuen Formel für das Glucoseanilid. Er geht hierzu von der von Tollens aufgestellten Glucose-Formel, die eine Lacton-Gruppierung vorsieht, aus:



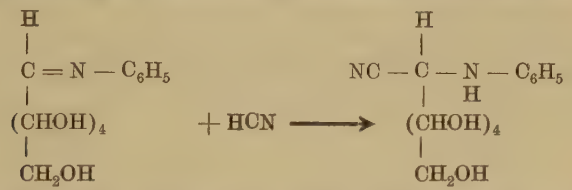
In dieser Formel wird die CHOH-Gruppe, die mit der Lacton-Brücke in direkter Verbindung steht, als glucosidische Gruppe bezeichnet. Hier hat das (OH)* einen anderen Charakter als die anderen Hydroxylgruppen. So kommt Sorokin zu dem Schluß, daß „bei der Einwirkung von Anilin das für die Glucose charakteristische Hydroxyl substituiert werde“[8]). Er betont ausdrücklich, daß eine Substitution des Lacton-Sauerstoffes durch Anilin unter Sprengung der Brücke verworfen werden muß, weil man dann z. B. von Disaccariden erwarten müßte, daß sie zwei Moleküle Anilin aufnehmen. Sie nehmen aber überhaupt kein Anilin auf. Entsprechend der Tollens'schen

[7]) B. 19 (1886), 513. — J. pr. 37 (1888), 293.
[8]) B. 19 (1886), 513.

Glucose-Formel erhielt nun das Glucoseanilid die nachstehende Strukturformel:



Dieser Ansicht traten Miller, Plöchl und Strauß[9]) in einer Abhandlung über „Blausäure, ein Reagenz auf symetrische Oxyme, Hydrazone und Anilverbindungen" entgegen. Sie stellten fest, daß Glucoseanilid in der Lage ist, durch Aufhebung der Doppelbindung Blausäure anzulagern.



Diese Eigenschaft kommt jedoch nach ihnen nur einer echten Schiffschen Base zu, während nach der Formel von Sorokin eine Anlagerung nicht erwartet werden dürfte.

Hierzu aber erklärt Marchlewsky[10]), daß das Nitril des Glucoseanilids kein Beweis dafür sei, die Formel von Sorokin abzulehnen. Wenn die Blausäure zwar als Reagenz für die von Miller und anderen angegebenen Verbindungen angesehen werden kann, so bilden das Glucoseanilid und ähnliche Zuckerverbindungen doch Ausnahmen. Man kann nämlich mit der Formel von Sorokin sich die Entstehung eines Nitrils auch erklären, indem man bei der Anlagerung der Blausäure eine Sprengung der lactonartigen Bindung annimmt und kommt so auch zu derselben Formel des Nitrils, wie sie Miller, Plöchl und Strauß aufgestellt haben. Diese von Marchlewsky angenommene Öffnung des Ringes und der Nachweis der $N-C_6H_5$-Gruppe
H
müßte sich bei einer Acetylierung durch die Entstehung einer Hexa-Acetylverbindung erkennen lassen.

Irvine und seine Mitarbeiter haben in späterer Zeit bei dem Studium der Glucoside sich auch mit dem Glucoseanilid beschäftigt.[11])

---

[9]) B. 27 (1894), 1284.

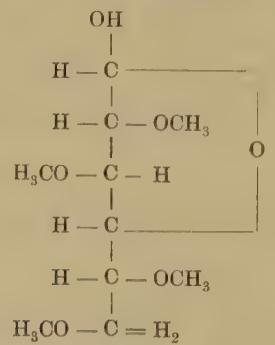
[10]) J. pr. 50 (1894), 95.

[11]) Biochem. Ztg. 22 (1909), 360. — J. chem. Soc. London 93 (1908), 95 und 1429. — J. chem. Soc. London 95 (1909), 1545.

In seiner Abhandlung über die Verwendung alkylierter Zucker zur Bestimmung der Konstitution von Disacchariden und Glucosiden erklärt er, daß die vollständige Struktur eines Glucosides erklärt werden kann, wenn

1. man die Natur des in Frage kommenden Zuckers und der Substanz, mit der er gebunden ist, geklärt hat,
2. man die Raumform (oder γ-Glucosid) festgestellt hat und
3. man die Bindung des Zuckers innerhalb des Moleküls erkannt hat.

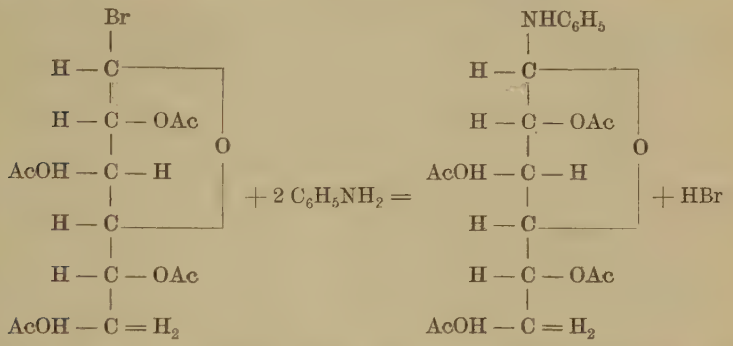
Er gibt auch hierzu einige Wege an. So erkennt man die einzelnen Komponenten der Glucoside durch Hydrolyse oder durch Synthese, die Raumform durch Hydrolyse mit Hilfe von Enzymen. Die Bindung des Zuckers will er durch Darstellung von Derivaten und deren Hydrolyse klären. Hierzu erscheint ihm die Alkylierung des Zuckers am geeignetsten, da bei einer späteren Hydrolyse die Alkyl-Oxyd-Gruppen sekundären Veränderungen am wenigsten unterliegen. Diese Methode wendet er auch für das Glucose-Anilid an. Bei der Methylierung des Glucoseanilids, die er mit Methyljodid und Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung durchführte, fand er, daß nur 4 Methylgruppen von dem Anilid gebunden werden. Das erhaltene Produkt ist auch identisch mit dem Glucosid, das er aus Tetramethylglucose und Anilin erhält. Für die Tetramethylglucose hat er in früheren Arbeiten die γ-oxydische Bindung als die richtige Konstitution erkannt:



Durch diese Beobachtung kommt er zu dem Schluß, daß in dem Glucoseanilid keine Schiffsche Base zu sehen ist. Nimmt man nämlich die Aldehydkondensation als die einzig mögliche Bildungsweise an, so müßte man nach der Methylierung und der darauf folgenden Hydrolyse eine Pentamethylglucose erhalten. Eine solche ist aber nicht gefunden worden. Man kann deshalb mit guter Berechtigung annehmen, daß eine glucosidische Kondensation bei der Bildung des Glucoseanilids vorgelegen hat. Irvine bestätigt also hiermit die Sorokinsche Formel. Von Interesse ist ferner bei den Arbeiten von Irvine, daß er zwei Glucoseanilide, die α- und β-Form gefunden hat. Diese Feststellung machte er bei der polarimetrischen Beobachtung der Bildung von Glucoseanilid, wobei nämlich Mutarotation stattfindet. Es entsteht zuerst die β-Form und darauf erhält man das α-Glucoseanilid. Letztere Form ist also die beständigere. Durch kleine Mengen von Salzsäure kann die Mutarotation beschleunigt werden. Eine partielle Trennung beider Formen erreicht man durch Kochen eines Gemisches mit viel Essigester oder Äther. Das α-Glucoseanilid ist leichter löslich.

Die γ-oxydische Struktur nahm Irvine auch für andere Kondensationsprodukte von Glucose mit aromatischen Aminen an. Dagegen schrieben Merk und Flimm[12]) noch 1910 dem Glucose-o-carboxylanilid die Struktur einer Schiffschen Base zu. Jedoch hat auch Irvine dieselbe Verbindung dargestellt; beide Verbindungen scheinen identisch zu sein.

Sabalitschka[13]) hat zu den Versuchen von Irvine noch einen neuen Beweis erbracht, um die Struktur des Glucoseanilids festzulegen. Er ging dabei von Versuchen Emil Fischers aus[14]), der mit Hilfe von Acetobromglucose künstliche Glucoside darstellen wollte. Hierzu wollte Fischer das Anilin als Lösungsmittel benutzen. Es stellte sich aber heraus, daß Anilin für diesen Zweck ungeeignet ist, weil es mit Acetobromglucose in Reaktion tritt, wie man dies auch bei Pyridin beobachtet hatte. — Sabalitschka stellte aus Acetobromglucose und Anilin ein Tetraacetylglucoseanilin dar und gab dieser Kondensation die folgende Reaktionsgleichung:



Durch Verseifen dieser Verbindung mit einer alkoholischen Barytlösung erhielt er auf diesem Wege das Anilinglucosid. Da die Konstitution der Acetobromglucose einwandfrei feststeht, leitet er von dieser Formel die des Glucoseanilids ab, und er betont dabei ausdrücklich, daß sein Glucoseanilid in Eigenschaft und Schmelzpunkt mit dem auf dem alten Wege gewonnenen übereinstimmt. Es wird also mit diesem Ergebnis die von Sorokin aufgestellte Formel gestützt.

Zu den weiteren Ausführungen muß vorausgeschickt werden, daß nach den neuesten Anschauungen bei der Glucose keine 1:4-Ringbildung vorliegt, sondern eine 1:5-Ringbildung. Die neue Sechsringformel der Glucose wird auch bei der folgenden Betrachtung über die Konstitution des Glucoseanilids mit berücksichtigt.

Das von Sabalitschka dargestellte Tetraacetylglucoseanilid gab den Ausgangspunkt für einen neuen Beweis der Struktur des Glucoseanilids: Falls die von Sabalitschka aufgestellte Formel richtig ist, muß durch weitere Acetylierung ein Penta-acetyl-glucoseanilid entstehen, und dieses muß auch aus Glucoseanilid direkt zu erhalten sein.

---

[12]) C 1910 (I), 702.
[13]) B. d. dtsch. pharm. Ges. 31 (1921), 439.
[14]) B. 49 (1916), 584.

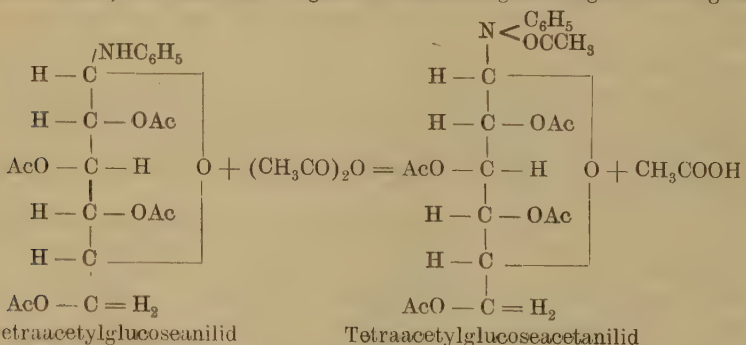
Für meine Versuche stellte ich mir nach Sorokin[15]) aus Glucose und Anilin in alkoholischer Lösung das zu untersuchende Anilid dar. Die Eigenschaften und der Schmelzpunkt stimmten mit den Angaben von Sorokin[15]) überein.

Aus der aus dem Glucoseanilid durch Acetylierung erhaltenen Pentaacetylverbindung (wie Gesamtanalyse und die Acetylbestimmung ergaben) kann man keineswegs einen Schluß auf die Struktur des einfachen Anilids ziehen. Bei der Schiffschen Base sind 5 Hydroxylgruppen vorhanden, die mit dem Acetyl reagieren, während die von Sorokin zuerst aufgestellte Formel nur 4 reaktionsfähige Hydroxyle aufweist. Zur Aufnahme des fünften Acetyls muß bei der Sorokinschen Formel entweder angenommen werden, daß der Anilin-Rest dieses kondensiert oder daß die Kondensation unter Sprengung der oxydischen Bindung erfolgt. Zur Klärung, an welcher Stelle das fünfte Acetyl gebunden ist, wurden mit dem Tetraacetylglucoseanilid ebenfalls Acetylierungsversuche angestellt.

Man gelangt zu diesen Verbindungen nach Angaben von Baker[16]) und Sabalitschka[17]). Die Acetylierung führt man ebenfalls mit Pyridin und Essigsäureanhydrid durch. Die Isolierung eventueller neuer Produkte erfolgte nach der angegebenen Methode mittels Äther und Wasser. Die Methode mit Wasser allein wurde nicht angewandt, weil sich bei der Acetylierung Glucoseanilids herausgestellt hatte, daß man hierbei zuerst nur sehr unreine Produkte erhält. Die Ausbeute war dadurch geringer.

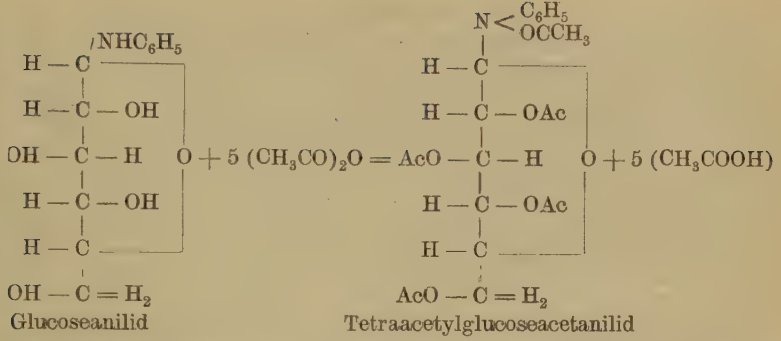
Bei den nun durchgeführten Versuchen stellte ich fest, daß sich das Tetraacetylglucoseanilid weiter acetylieren läßt, wobei es in das Pentaacetylglucoseanilid übergeht, was durch Analyse, Verseifung und den gleichen Schmelzpunkt mit dem Pentaacetylglucoseanilid aus Glucoseanilid einwandfrei nachgewiesen werden kann.

Aus der Möglichkeit, das Tetraacetylglucoseanilid weiter zu acetylieren, geht hervor, daß bei einer Acetylierung die oxydische Bindung nicht gesprengt wird. Da andererseits das Tetraacetylglucoseanilid eine fünfte Acetyl-Gruppe aufzunehmen in der Lage ist, so muß diese an den Anilinrest gehen. Dann aber muß das Anilid ein secundäres Amin sein, wie es die Sorokinsche Formel zum Ausdruck bringt. Die bisher als Pentaacetylglucoseanilid bezeichnete Verbindung muß demnach Tetraacetylglucoseacetanilid genannt werden, wie aus den folgenden Reaktionsgleichungen hervorgeht:



Tetraacetylglucoseanilid — Tetraacetylglucoseacetanilid

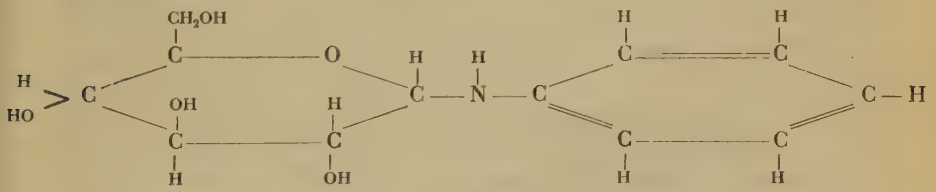
[15]) B. 19 (1886), 513. — J. pr. 37 (1888), 293.
[16]) J. chem. Soc. London 1928 (I), 1589.
[17]) B. d. dtsch. pharm. Ges. 31 (1921), 429.



Glucoseanilid — Tetraacetylglucoseacetanilid

Es sei nochmal hervorgehoben, daß das Tetraacetylglucoseacetanilid aus Acetobromglucose, dessen Konstitution einwandfrei festgelegt ist, und Anilin hergestellt wurde, und daß die Bildung dieser Verbindung auf einer glucosidischen Reaktion beruht. Es spricht auch nichts für eine Sprengung des 1:6-Ringes bei ihrer Entstehung. Die oben angeführte Formel für das Tetraacetylglucoseanilid muß als richtig angesehen werden. Weiter ist festgestellt, daß auch durch Acetylierung der Ring nicht gesprengt wird. Diese Feststellung wurde am Tetraacetylglucosemethylanilid gemacht, daß ebenfalls über Acetobromglucose gewonnen wurde und dessen Konstitutionsformel dem Tetraacetylglucoseanilid analog ist. Demnach muß angenommen werden, daß auch bei dem Acetylierungsprodukt des Tetraacetylglucoseanilides die Ringstruktur erhalten geblieben ist. Schließlich ist durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse die Identität der Acetylierungsprodukte von Glucoseanilid und vom Tetraacetylglucoseanilid nachgewiesen. Wenn nun also bei dieser Verbindung, dem Tetraacetylglucoseacetanilid, die glucosidische Kondensation zwischen dem Glucosederivat und dem Anilin erwiesen ist, so ist daraus zu schließen, daß die gleiche Kondensation bei dem Glucoseanilid vorliegen muß.

Auf Grund der hier dargelegten Ausführungen und den Arbeiten von Irvine und Sabalitschka sowie der neuen Strukturforschung über Kohlehydrate muß dem Glucoseanilid die abgeänderte Sorokinsche Formel gegeben werden:



Als Beweis dafür, daß eine von den fünf Acetylgruppen bei dem Tetraacetylglucoseacetanilid anders gebunden sein muß als die vier anderen, sei noch erwähnt: Bei der Verseifung mit einer Barytlösung beobachtete ich, daß sich vier Acetylgruppen leichter verseifen ließen, als die Gruppe, die am Anilin gebunden ist. Es ist ja auch allgemein bekannt, daß das am Stickstoff gebundene Acetyl schwerer zu verseifen ist als das an Sauerstoff gebundene.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Glucoseanilids wird eine Mischung von Glucose (1 Mol) und Anilin (1,25—1,50 Mol) in Alkohol auf dem Wasserbade bis zur restlosen Lösung der Glucose erwärmt. Dies dauert meist 4—5 Stunden. Danach wird der Alkohol — (zur Lösung des Zuckers wurde an Alkohol das 10 fache von der Gewichtsmenge der angewandten Glucose benutzt) — auf die Hälfte seines Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten fällt auf Zugabe des 5 fachen Volumens Äther das Glucoseanilid als weißes Pulver aus. Man reinigt es nach dem Absaugen durch mehrmaliges Verreiben mit Äther in einer Reibschale und erhält auf diese Weise, nachdem man die abgenutschte Substanz auf Ton und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet hat, ein fast rein weißes Anilid, dessen Schmelzpunkt zwischen 138° und 142° liegt. Der in der Literatur[18]) angegebene Schmelzpunkt von 147° wurde auch von mir erhalten, wenn ich das Anilid aus Alkohol und Äther mehrfach umkristallisierte. Jedoch gelang es mir nicht, ausgeprägte Kristalle dabei zu erzielen, wie Sorokin sie dargestellt haben will. Zu den Acetylierungsversuchen konnte meist das Rohprodukt verwendet werden, da die Acetylierung des Rohproduktes und der reinen Substanz immer dieselben Resultate ergab.

Aus der von mir durchgeführten Darstellung von Glucoseanilid geht hervor, daß es nicht notwendig ist, Anilin in einem sehr großen Überschuß anzuwenden. Auch das Stehen des Gemisches in Alkohol während der Dauer von 3 Wochen ist unnötig. Die von Schiff[19]) und Sorokin[20]) angegebenen Mengen stehen im Verhältnis von 1:5, ja auch im Verhältnis von 1:6.

Sollte sich die Lösung beim Kochen sehr erheblich gefärbt haben, so trägt man mit Vorteil Tierkohle in die siedende Lösung ein und filtriert die eingeengte Lösung dann heiß durch einen Heißwassertrichter, da sich das Glucoseanilid aus dem erkalteten Alkohol zum Teil ausscheidet.

Zur Acetylierung gibt man zu einer Lösung von 5 g Glucoseanilid in 30 g Pyridin in der Kälte tropfenweise unter fortgesetztem Schütteln 25 g Essigsäureanhydrid und läßt das Gemisch nach vollständiger Zugabe des Anydrids längere Zeit stehen. Nach ca. 6 stündigem Stehen ist die Reaktion beendet; ein längeres Stehenlassen erhöht die Ausbeute keineswegs. Wie im ersten Teile schon erwähnt, wurde die Aufarbeitung der Lösung mit Wasser allein fallen gelassen, weil bei dieser Methode kein reines Produkt entsteht; an den Kristallen haftete vielmehr immer ein brauner Syrup. Ich führte deshalb die Aufarbeitung mit Äther und mit Wasser durch und zwar in folgender Weise: Zur Lösung gab ich das doppelte Volumen Äther und darauf im Scheidetrichter ein halbes Liter eisgekühltes Wasser. Das Gemisch wurde kräftig durchgeschüttelt und, sobald sich der Äther vom Wasser getrennt hatte, das Wasser entfernt. Diese Operation führte ich so rasch als möglich durch, damit die Lösung sich nicht erwärmen konnte. (Die Reaktionswärme entsteht bei der Bildung von Essigsäure aus dem überschüssigen Anhydrid mit Wasser.) Im Scheidetrichter wurde dann die ätherische Lösung bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen. Dabei ist es ratsam, nach der ersten Feststellung vom Fehlen der sauren Reaktion die ätherische Lösung doch noch zwei- bis dreimal auszuwaschen. Hierauf wird

---

[18]) B. pharm. 31 (1921), 439.
[19]) B. 4 (1866), 908. — A. 140 (1868), 123. — A. 154 (1870), 30.
[20]) B. 19 (1886), 513. — J. pr. 37 (1888), 293.

die nun vollkommen neutrale Flüssigkeit mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, in eine Kristallisationsschale oder in einen Weithalskolben gebracht und bei Zimmertemperatur auf die Hälfte eingeengt. In der Kälte kristallisiert dann ein Produkt mit dem Schmelzpunkt 145—146° aus. Es waren feine, lange weiße Nädelchen, die zur Umkristallisation in viel Äther gelöst werden. Nach dem Lösen engte ich den Äther wieder auf die Hälfte ein und ließ die Substanz in der Kälte wieder auskristallisieren. Das Produkt hatte wieder denselben Schmelzpunkt. Nach dem Abnutschen hiervon schied sich aus der Mutterlauge abermals ein Körper von der gleichen Kristallform aus, der aber einen Schmelzpunkt von 125° hatte. Aus den Mutterlaugen der ersten und zweiten Kristallfraktion kristallisierte auf Zugabe von Petroläther (Sdp. 50—65°) eine Verbindung mit dem Schmelzpunkt 95°. Die Kristallnadeln mit dem Schmelzpunkt von 145° wurden nun weiter umkristallisiert. Hierbei stellte sich heraus, daß aus dem Äther nach dem Erwärmen ein Produkt vom Schmelzpunkt zwischen 125°—130° auskristallisierte und zwar in nur geringer Ausbeute. Aus der Mutterlauge fiel dann aber mit Petroläther die zweite Verbindung mit dem Schmelzpunkt von 95°. Während die Ausbeute am ersten Produkt geringer wurde, nahm sie bei der zweiten immer mehr zu, bis schließlich nur noch die letztere Verbindung gewonnen werden konnte.

Aus dieser Tatsache muß man ableiten, daß bei der Acetylierung von Glucoseanilid zwei verschiedene Verbindungen entstehen. Dieses ist auch umso wahrscheinlicher, als Irvine[21]) festgestellt hat, daß das Glucoseanilid selber in zwei verschiedenen Formen (die α- und die β-Form) zu existieren vermag. Diese beiden Verbindungen haben den Schmelzpunkt 145°—146° und 95°. — Die Verbindung mit dem Schmelzpunkt von 125° bzw. 130° ist als Gemisch beider Formen anzusprechen, in dem die höher schmelzende vorwiegt.

Die ausgeführten Analysen brachten die folgenden Ergebnisse:
Verbindung mit dem Smp. 145°:

I. a 4,875 mg Sbst.: 10,130 mg CO_2, 2,585 mg H_2O
3,623 mg Sbst.: 0,093 cm³ N (24°, 760 mm)

I. b 4,667 mg Sbst.: 9,665 mg CO_2, 2,510 mg H_2O
3,047 mg Sbst.: 0,096 cm³ N (23,5°, 762 mm)

$$[\alpha]_D^{20} = +171{,}7 \text{ (α-Form)}$$
c = 1,5% in Methanol

Verbindung mit dem Smp. 95°:

II. a 4,937 mg Sbst.: 10,285 mg CO_2, 2,540 mg H_2O
3,128 mg Sbst.: 0,089 cm³ N (23°, 760 mm)

II. b 4,762 mg Sbst.: 9,930 mg CO_2, 2,540 mg H_2O
3,492 mg Sbst.: 0,108 cm³ N (25°, 762 mm)

$$[\alpha]_D^{20} = -29{,}5 \text{ (β-Form)}$$
c = 1,5% in Methanol

[21]) J. chem. Soc. London 93 (1908), 95 und 1429.

Diese Ergebnisse entsprechen dem Tetraacetylglucoseanilid:

	$C_{22}H_{27}O_{10}N$:	Ber.:	56,76 C, 5,85 H, 3,01 N
I. a	— — — — —	Gef.:	56,67 C, 5,93 H, 2,95 N
I. b	— — — — —	Gef.:	56,50 C, 5,90 H, 3,64 N
II. a	— — — — —	Gef.:	56,82 C, 5,76 H, 3,28 N
II. b	— — — — —	Gef.:	58,89 C, 5,93 H, 3,56 N

Die Verseifung dieser oben beschriebenen und analysierten Verbindungen wurde zuerst mit einer methylalkoholischen Kalilauge durchgeführt. Dazu kocht man die Substanz mit einer errechneten Menge einer n/2 Kalilauge längere Zeit auf dem Wasserbade und titriert dann nach dem Erkalten unter Anwendung von Phenolphtalein zurück. Auf diese Weise gelangte ich aber zu Resultaten, die alle zu hoch waren und auf keinem Falle mit dem theoretischen Werte in Einklang gebracht werden konnten. Die Werte lagen um 70,0% für CH_3CO. Die alkalische Lösung war immer stark braun gefärbt. Der hohe Verbrauch an Alkali und die starke Bräunung lassen vermuten, daß durch die Anwendung einer methylalkoholischen Kalilauge der Zucker selber zersetzt wird.

Die Verseifung wurde deswegen nach der Freudenbergschen Methode[22]) wiederholt. Freudenberg schreibt vor, die Verseifung in Alkohol mit p-Toluolsulfosäure und mit n/5 Kalilauge vorzunehmen. Ich änderte die Vorschrift von Freudenberg in der Weise, daß ich statt Äthanol Methylalkohol anwandte; durch den niedrigeren Siedepunkt war ich aber auch dann gezwungen, die Alkoholmenge um die Hälfte zu erhöhen; auch konnten die Zeiten nicht genau eingehalten werden. Ferner gab ich, da die am Schluß der Destillation vorzunehmende Zugabe der Kalilauge sich als umständlich erwies, die 30 cm³ n/5 Kalilauge vor Beginn der Destillation an Stelle des Alkohols in die Vorlage. Ich tat dies auch, weil ich keinen Grund sah, weswegen erst nach der Destillation auf eine sehr umständliche Weise die Kalilauge zugegeben werden sollte.

Die Verseifungsergebnisse waren folgende:

Verbindung mit Smp. 145° (verseift nach der genauen Vorschrift von Freudenberg):

0,3436 g Sbst. verbrauchen 17,6 cm³ n/5 NaOH
$CH_3CO = 44{,}07\%$

Verbindung mit Smp. 145° (nach der abgeänderten Vorschrift):

0,4224 g Sbst. — — — 22,3 cm³ n/5 NaOH
$CH_3CO = 45{,}43\%$

Verbindung mit Smp. 95° (nach der abgeänderten Vorschrift):

0,4560 g Sbst. — — — 24,5 cm³ n/5 NaOH
$CH_3CO = 45{,}16\%$

Die theoretische Menge in Tetraacetylglucoseacetanilid ist:
$CH_3CO = 46{,}23\%$

Auch das Gemisch der beiden Formen wurde einer Verseifung unterzogen:

0,3548 g Sbst. — — — 18,6 cm³ n/5 NaOH
$CH_3CO = 45{,}10\%$

---

[22]) B. 64 (1931), 1357. — Z. a. Ch. 38 ( ), 286. — A. 494 ( ), 68. — A. 433 ( ), 230.

Aus den Ergebnissen der Analyse und der Verseifung geht deutlich hervor, daß man in dem Acetylierungsprodukten zwei Formen von Tetraacetylglucoseacetanilid hat. Aus den Verseifungszahlen ist ferner ersichtlich, daß mit der abgeänderten Vorschrift die besseren Werte zu erhalten sind. — Die höher schmelzende Verbindung erleidet bei der längeren Behandlung mit Äther während der Umkristallisation Mutarotation. Die Umlagerung konnte rascher durchgeführt werden, wenn man in getrocknetem Äther kurze Zeit Salzsäuregas durchleitete und mit diesem dann die Umkristallisation vornahm. Auf diese Weise erhielt ich nur die Verbindung mit dem Schmelzpunkt 95°.

Mit dem Tetraacetylglucoseacetanilid wurde auch eine Verseifung mit einer methylalkoholischen Barytlösung vorgenommen. Hierbei ging ich in folgender Weise vor. Bariumhydroxyd wurde mit Methanol auf dem Wasserbade behandelt und die Lösung darauf abgekühlt. Man bestimmt nun von ihr mit n/5 Schwefelsäure den Titrationsfaktor. 1 cm³ der Lösung entsprach 0,48 cm³ einer n/1 H_2SO_4-Lösung. Zur Verseifung von 2 g Substanz wurden 50 cm³ dieser Lösung angewandt. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Verbrauch an Bariumhydroxyd festgestellt; es waren 36 cm³ davon zur Verseifung verbraucht worden, dem 37,17% CH_3CO entsprechen.

Ein gleicher Versuch mit gleichen Mengen, der aber zwei Tage stand, ergab dasselbe Resultat. Die theoretische Menge für 4 Acetyl beim Tetraacetylglucoseacetanilid beträgt 37,00% CH_3CO.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß bei einer Verseifung mit einer methylalkoholischen Barytlösung nur eine partielle Verseifung stattfindet, und daß vier Acetyle anders gebunden sein müssen als die fünfte Acetylgruppe.

Das Tetraacetylglucoseanilid wurde zur Acetylierung aus Acetobromglucose und Anilin nach Baker[23]) hergestellt. Doch wurde das Verfahren von mir insofern abgeändert, als ich anstatt verdünnter Salzsäure zum Auswaschen des überschüssigen Anilins Essigsäure anwandte. Ich erhielt dadurch eine größere Ausbeute. Die Eigenschaften und der Schmelzpunkt stimmen jedoch mit den Angaben von Baker überein.

Die Acetylierung selbst wurde nach dem gleichen Verfahren wie beim Glucoseanilid durchgeführt. Ich erhielt eine Verbindung mit dem Smp. 145°. Der Mischschmelzpunkt von der Verbindung aus Glucoseanilid und der letzteren lag gleichfalls bei 145°. Durch längeres Behandeln mit Äther besonders nach dem Erwärmen oder nach Einleitung von Salzsäuregas in den Äther erlitt die Verbindung dieselbe Umlagerung. Aus der Mutterlauge fiel ebenfalls eine Verbindung mit dem Schmelzpunkt von 95°. Die Mengenverhältnisse bei der Acetylierung waren folgende: 2,5 g Anilid wurden in 20 g Pyridin gelöst, danach langsam 2 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben.

Neben dem Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkten zeigten auch Analyse und Verseifung der beiden Acetylierungsprodukte von Tetraacetylglucoseanilid vollständige Übereinstimmung mit dem aus Glucose gewonnenen Tetraacetylglucoseacetanilid.

$C_{22}H_{27}O_{10}N$: Ber. 56,75 C, 5,85 H, 3,01 N
Gef. 56,69 C, 5,98 H, 3,45 N

0,3738 g — — — 19,8 cm³ n/5 NaOH
CH_3CO: Ber. 46,23%
Gef. 45,52%

---

[23]) J. chem. Soc. London 1928 (I), 1589.

Durch die Konstitution der Acetobromglucose ist es nur möglich, daß das Acetyl an das Anilin gebunden ist.

Das Tetraacetylglucose-methylanilid stellte ich ebenfalls nach Angaben von Baker[24]) aus Acetobromglucose und dem Monomethylanilin dar. Auch bei diesem Präparat läßt sich durch Anwendung von Essigsäure anstelle von Salzsäure die Ausbeute erhöhen. Bei der Acetylierung wurden dieselben Mengenverhältnisse wie bei dem Tetraacetylglucoseanilid in Anwendung gebracht. Jedoch gewann ich bei den angestellten Versuchen immer das Methylanilid zurück. Durch die Besetzung des an Stickstoff gebundenen Wasserstoff durch eine Methylgruppe kann in diesem Falle keine neue Acetylgruppe aufgenommen werden. Außerdem ist dadurch noch bewiesen, daß der Ring sich bei einer Acetylierung keineswegs sprengen läßt.

Versuche, aus Acetanilid und Acetobromglucose das Tetraacetylglucose-acetanilid darzustellen, hatten keinen Erfolg. Desgleichen konnte die Verbindung auf dem Wege über eine Kondensation von Glucose mit Acetanilid nicht gewonnen werden.

---

[24]) J. chem. Soc. London 1928 (I), 1589.

Lebenslauf.

Am 2. August 1899 wurde ich, Karl Max Hermann Walther Kleeberg, als Sohn des Pfarrers Friedrich Kleeberg zu Altenrode am Harz geboren.

Meine Schulausbildung erhielt ich an der Mittelschule zu Zeitz, am Realgymnasium zu Bitterfeld und nach dem Weltkriege im Kriegsteilnehmersonderlehrgang zu Halle a. S. Am Realgymnasium zu Eilenburg erhielt ich Mai 1921 das Zeugnis der Reife.

Juli 1917 bis Ende des Weltkrieges nahm ich nach einer Ausbildung als Kraftfahrer an den Stellungskämpfen in Flandern teil.

An den Universitäten Halle und Rostock studierte ich ab S.S. 1921 bis W.S. 1926/27 Chemie mit den Nebenfächern Physik und Mineralogie. In den Semesterferien war ich stets als Werkstudent in den chemischen Werken in Bitterfeld tätig. In Rostock bestand ich das Verbandsexamen. (I. Teil: 12. u. 24. Februar 1926. II. Teil: 10. u. 29. März 1927.) Aus pekuniären Gründen konnte ich leider nicht weiter studieren.

Ab Mai 1927 bis Nov. 1929 war ich als Chemiker in der keramischen Industrie tätig. Der wirtschaftliche Niedergang machte mich vorübergehend stellungslos. Jedoch konnte ich ab April 1929 als Hilfslehrer an den verschiedensten Schulen beschäftigt werden. Mai 1932 bestand ich noch das Mittelschullehrerexamen. Mai 1933 bis 1. Oktober 1936 wurde ich von der Schulverwaltung Halle beschäftigt.

Seit Oktober 1936 bin ich als Betriebschemiker an der Zuckerraffinerie Halle a. S. tätig, nachdem ich schon vier Kampagnen in der Zuckerindustrie mitgemacht habe.

Am Institut für die Zucker-Industrie in Berlin stellte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Spengler und Herrn Priv.-Dozent Dr. Weidenhagen in der Zeit vom 15. Mai 1932 bis 1. Mai 1933 die Arbeit „Über die Konstitution des Glukoseanilids" fertig.

Neben meiner Tätigkeit als Volksschullehrer in Halle konnte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Scholder in der Zeit von Juli 1934 bis Februar 1936 die Arbeit „Über die Aluminate der Alkalien und des Bariums" ausführen.

An dieser Stelle sage ich Herrn Prof. Dr. Scholder, sowie Herrn Prof. Dr. Spengler und Herrn Priv.-Doz. Dr. Weidenhagen meinen verbindlichsten Dank für die gütige Unterstützung, die sie mir bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen jederzeit zuteil werden ließen.